This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`

BUHR A

a39015 01803044 8b

GIFT OF

GEORGE C. MAHON, Esq.,

TO THE LIBRARY OF THE

UNIVERSITY OF MICHIGAN.

Science Libr
QD
81
.G37

92363

PRÉCIS
D'ANALYSE CHIMIQUE
QUALITATIVE

PAR

CH. GERHARDT
Ancien professeur de chimie de la Faculté des sciences de Montpellier

G. CHANCEL
Professeur de chimie de la Faculté des sciences de Montpellier

OUVRAGE CONTENANT

LA PRÉPARATION ET L'USAGE DES RÉACTIFS, LES CARACTÈRES DES ACIDES ET DES BASES, LES ESSAIS AU CHALUMEAU, LA MARCHE DE L'ANALYSE QUALITATIVE, LA DÉTERMINATION DES SELS, L'ANALYSE DES MÉLANGES GAZEUX, L'ANALYSE IMMÉDIATE DES MATIÈRES VÉGÉTALES ET ANIMALES, LA RECHERCHE DES POISONS,

A L'USAGE

Des Médecins, des Pharmaciens, des Aspirants aux grades universitaires et des Elèves des laboratoires de chimie

—

Avec 48 figures dans le texte.

PARIS
LIBRAIRIE DE VICTOR MASSON
PLACE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE
1855

L'éditeur se réserve le droit de traduction.

Nous allons maintenant passer en revue tous les réactifs qui peuvent être de quelque utilité dans un laboratoire d'analyse.

Eau distillée.

3. L'eau distillée étant le dissolvant par excellence et servant dans toutes les opérations d'analyse, ne doit

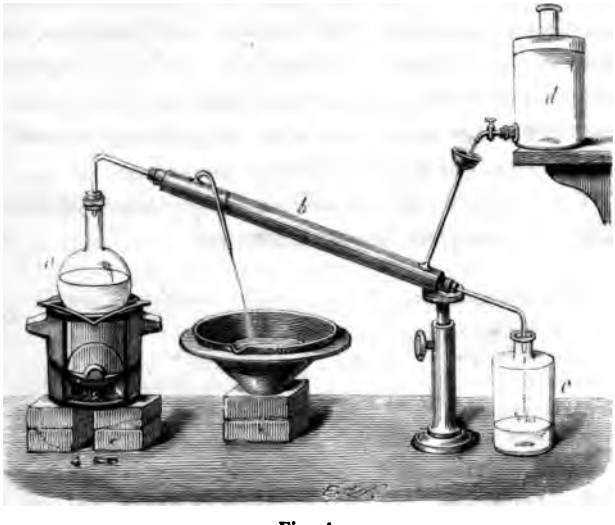


Fig. 1.

jamais manquer dans un laboratoire. Avant de s'en servir, il faut s'assurer : qu'elle s'évapore sans résidu sur la lame de platine, qu'elle ne colore pas le papier de tournesol, et qu'elle ne trouble ni le nitrate d'argent, ni l'oxalate d'ammoniaque, ni les sels de baryte.

Ordinairement, quand on dispose d'un laboratoire,

l'eau se distille dans un alambic de cuivre ; mais on peut très bien aussi se servir de l'appareil ci-contre, à l'aide duquel on se procure aisément la quantité d'eau suffisante pour les besoins de l'analyse. Cet appareil se compose d'un ballon *a* (d'une capacité de 2 litres), contenant l'eau à distiller ; d'un long tube traversant un réfrigérant dit de Liebig *b* ; d'un flacon *c* destiné à recueillir l'eau distillée, et d'un réservoir *d* contenant de l'eau pour alimenter le réfrigérant. On le dispose comme l'indique la figure 1.

Cet appareil fonctionne avec une certaine lenteur, parce qu'une quantité notable de la vapeur d'eau se condense avant de dépasser la courbure du tube qui joint le ballon au réfrigérant, et retombe, par conséquent, dans le liquide bouillant : mais c'est là un avantage, car on est sûr ainsi d'éviter les projections et d'empêcher la vapeur condensée dans le récipient de se mêler avec de l'eau non distillée.

Alcool.

4. On l'emploie, dans l'analyse minérale, pour découvrir l'acide borique, pour désoxyder l'acide chromique et le ramener à l'état d'oxyde de chrome, pour opérer la séparation du chlorure de calcium et du chlorure de strontium, pour faciliter la précipitation du chloroplatinate de potasse dans la recherche de la potasse, etc. Il est d'un emploi encore plus fréquent dans l'extraction et l'analyse d'un grand nombre de matières organiques.

On peut, dans la plupart des cas, se servir de l'alcool

du commerce (dit *trois-six*), marquant 85 centièmes à l'aréomètre de Gay-Lussac, pourvu qu'il se volatilise sans résidu et ne renferme pas de matières minérales.

Dans quelques recherches, on a besoin d'un alcool plus fort, et même d'un alcool absolu. On se procure ce dernier en traitant l'alcool du commerce par de la chaux vive. (On peut remplacer la chaux par le carbonate de potasse préalablement rougi, ou bien par l'acétate de potasse fondu.) Il faut opérer sur d'assez fortes quantités d'alcool pour le priver d'eau complétement. On emplit une cornue aux deux tiers de petits fragments de chaux vive, et l'on y verse ensuite l'alcool, déjà convenablement rectifié, de manière à couvrir à peine la chaux : celle-ci s'éteint promptement, et la chaleur qu'elle développe alors est presque assez forte pour faire bouillir l'alcool ; on laisse celui-ci en digestion avec la chaux pendant deux ou trois heures, et l'on distille ensuite au bain-marie, en ayant soin de refroidir. Le produit n'est pas entièrement privé d'eau après une première opération, et exige alors une nouvelle rectification sur la chaux. Quelquefois même il faut encore avoir recours à l'hydrate de potasse fondu : on en dissout quelques fragments dans le produit, et l'on distille à feu nu ou dans un bain de chlorure de calcium, jusqu'à ce que les trois quarts du liquide aient passé. On ne perd pas mal de substance par l'emploi de la potasse caustique, et le résidu est toujours coloré en brun, par suite d'une altération que la potasse fait subir à l'alcool.

On s'assure, à l'aide de l'aréomètre, si l'alcool ne renferme plus d'eau. Un autre moyen de reconnaître

s'il est absolu, consiste à le mettre en contact avec du sulfate de cuivre, entièrement privé d'eau de cristallisation par la dessiccation à 200 degrés. Ce sel reste entièrement blanc si on l'abandonne avec de l'alcool absolu dans un flacon bouché; il devient bleu si l'alcool renferme encore de l'eau.

Éther.

5. Il est très peu employé dans l'analyse minérale, et ne sert guère qu'à isoler le brome; on peut, sans inconvénient, prendre pour cela l'éther du commerce, encore mêlé d'alcool.

Dans les recherches organiques, l'éther présente bien plus d'importance, et rend de grands services comme dissolvant de certaines matières grasses, résineuses, camphrées, etc. Il importe quelquefois de l'avoir exempt d'alcool et d'eau. Pour se procurer un semblable produit, il faut agiter l'éther du commerce, à plusieurs reprises, avec de l'eau, de manière à dissoudre dans ce liquide la totalité de l'alcool ; soutirer avec une pipette ou avec un siphon la couche aqueuse au-dessus de laquelle nage l'éther ; abandonner celui-ci pendant vingt-quatre heures avec des fragments de chlorure de calcium, et le rectifier ensuite au bain-marie, en ayant soin de ne pas faire bouillir l'eau du bain. L'éther ainsi rectifié est pur lorsqu'il bout d'une manière constante à la température de 36 degrés.

Il faut se rappeler que l'éther est très inflammable, et que, mêlée à l'air, sa vapeur détone avec violence à l'approche d'un corps enflammé. Comme cette vapeur se

répand très promptement à une grande distance, il est toujours dangereux de transvaser de l'éther dans un lieu où il y a quelque corps en combustion.

Papiers réactifs.

6. On emploie dans les laboratoires des bandes de papier teint au tournesol et au curcuma, pour reconnaître la présence des acides et des alcalis.

Pour préparer le papier de tournesol bleu, on réduit en poudre grossière les pains de tournesol du commerce; on en fait, avec une petite quantité d'eau, une pâte qu'on enferme dans un linge roulé en forme de sac et qu'on fait tremper dans un vase contenant de l'eau bouillante (environ le décuple du poids du tournesol employé). On obtient ainsi une bouillie bleue dans laquelle on passe du papier à filtrer découpé en bandes, qu'on suspend ensuite dans l'air pour le sécher.

Pour avoir du papier de tournesol rouge, on opère de même, après avoir ajouté à la bouillie bleue quelques gouttes d'acide sulfurique dilué. Il faut avoir soin de n'y verser pas plus d'acide qu'il n'en faut pour rougir la liqueur, sans cela le papier réactif perd de sa sensibilité.

Le papier jaune de curcuma se prépare d'une manière semblable au moyen d'une infusion de racine de curcuma dans 6 fois son poids d'alcool faible.

Il est bon de tenir enfermés dans des bocaux les papiers réactifs, pour qu'ils ne soient pas exposés aux vapeurs acides ou alcalines du laboratoire.

Acide chlorhydrique.

HCl.

7. C'est l'acide le plus fréquemment employé dans les opérations d'analyse. Il sert principalement à dissoudre les substances qui ne sont pas attaquées par l'eau, à aciduler les liqueurs neutres ou alcalines, et à découvrir l'argent.

L'acide chlorhydrique est un des dissolvants les plus importants. Il dissout ceux d'entre les métaux qui décomposent l'eau en présence d'un acide, tels que le zinc, le fer, l'étain, etc. Il dissout également les sulfures de ces métaux, avec dégagement d'hydrogène sulfuré. La plupart des oxydes sont dissous par l'acide chlorhydrique, et transformés en chlorures; les oxydes basiques y sont en général plus solubles que les oxydes acides: il faut en excepter toutefois l'oxyde d'argent, le protoxyde de mercure et l'oxyde de plomb, ces oxydes donnant des chlorures insolubles ou peu solubles dans l'eau. Récemment précipités, les oxydes sont plus solubles dans l'acide chlorhydrique qu'après avoir été calcinés; il en est même, comme le bioxyde d'étain et l'oxyde de chrome, qui, après la calcination, sont tout à fait insolubles dans l'acide chlorhydrique. Les peroxydes, par exemple le peroxyde de manganèse ou de plomb, se dissolvent dans l'acide chlorhydrique avec dégagement de chlore. Quant aux sels, il en est beaucoup qui, insolubles dans l'eau, se dissolvent dans l'acide chlorhydrique: les sous-sels sont particulièrement dans ce cas; les sulfates à base de baryte, de strontiane ou de chaux sont insolubles ou peu solubles dans l'acide chlorhydrique.

L'acide chlorhydrique destiné aux analyses doit être étendu d'eau, de manière à présenter une densité de 1,11 à 1,12; très souvent on emploie même un acide encore plus dilué, et il est rare qu'on ait besoin d'un acide fumant. Dans tous les cas l'acide doit être chimiquement pur.

L'acide chlorhydrique du commerce est ordinairement souillé d'acide sulfurique. On découvre cette impureté en ajoutant une solution de chlorure de baryum à l'acide chlorhydrique préalablement étendu d'eau : il se produit alors un précipité de sulfate de baryte; si l'acide chlorhydrique ne contient que des traces d'acide sulfurique, le précipité de sulfate de baryte n'apparaît qu'à la longue.

La coloration jaune de l'acide chlorhydrique est due soit à un mélange de matières organiques, soit à la présence du chlorure de fer. On trouve ce dernier en saturant l'acide chlorhydrique par de l'ammoniaque; il se produit alors des flocons bruns de peroxyde de fer. La présence du fer en très petite quantité se découvre encore plus facilement au moyen du sulfhydrate d'ammoniaque, qui précipite des flocons noirs de sulfure de fer. Si la coloration jaune de l'acide chlorhydrique provient d'une matière organique, il laisse un résidu charbonneux par l'évaporation sur un verre de montre.

Il arrive aussi quelquefois que l'acide chlorhydrique renferme du chlore libre. Souvent celui-ci se reconnaît déjà à l'odeur; mais le moyen le plus sûr de le découvrir consiste à ajouter à l'acide chlorhydrique préalablement étendu d'eau une solution d'iodure de potassium et

peu d'empois d'amidon : celui-ci est alors coloré en bleu si l'acide chlorhydrique contient du chlore libre.

Lorsque l'acide chlorhydrique est souillé d'acide sulfureux, on peut découvrir celui-ci en y dissolvant du zinc métallique : outre du gaz hydrogène, il se développe alors du gaz sulfhydrique, lequel étant dirigé dans une solution d'acétate de plomb sursaturée de potasse caustique, produit un précipité noir de sulfure de plomb. On peut aussi chauffer l'acide chlorhydrique avec un peu de protochlorure d'étain, et y ajouter quelques gouttes d'une solution de sulfate de cuivre : la présence de l'acide sulfureux est alors accusée par la formation de flocons brun noir de sulfure de cuivre.

S'il y a de l'acide arsénieux dans l'acide chlorhydrique, on peut le mettre en évidence au moyen de l'appareil de Marsh.

Enfin, la présence du sel marin ou d'autres sels solides se découvre aisément en évaporant quelques gouttes de l'acide dans un verre de montre ou sur une lame de platine.

On se sert, pour les besoins de l'analyse, de l'acide chlorhydrique qu'on prépare, dans les laboratoires, au moyen du sel marin et de l'acide sulfurique. A cet effet, on introduit 2 parties de sel marin dans un grand ballon *a* (fig. 2), dont le col porte un bouchon où se trouvent fixés un tube de sûreté et un tube destiné à conduire le gaz, d'abord dans un flacon laveur *b*, et de là dans un autre flacon *c* contenant de l'eau distillée. La couche d'eau du flacon laveur doit être tout au plus de l'épaisseur de 2 ou 3 centimètres ; de même, l'eau distillée destinée à l'absorption du gaz doit n'occuper que les deux tiers environ de

l'autre flacon, le liquide augmentant beaucoup de volume à mesure qu'il se charge de gaz chlorhydrique. Pour éviter une absorption trop brusque, il faut aussi avoir soin que l'orifice des tubes qui amènent le gaz dans ces deux flacons ne plonge que de quelques millimètres au-dessous du niveau de l'eau. Le ballon repose dans un bain de

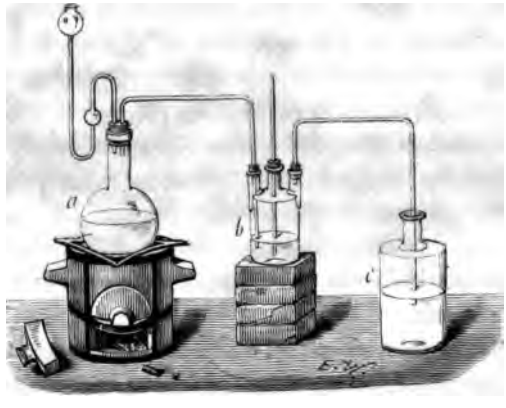


Fig. 2.

sable. Quand tout l'appareil est disposé, on verse peu à peu, dans le ballon, par l'entonnoir du tube de sûreté, 3 parties 1/2 d'acide sulfurique (de 1,78 densité), étendu de 3/4 à 1 partie d'eau. Il faut ne pas verser trop d'acide à la fois et attendre toujours que le boursouflement produit par chaque addition se soit calmé. Quand tout l'acide est ajouté, on chauffe le ballon avec précaution, tant qu'il passe du gaz chlorhydrique.

On peut aussi purifier l'acide chlorhydrique du commerce en le faisant tomber peu à peu dans de l'acide sul-

furique concentré. On emploie pour cela le même appareil que précédemment.

Acide nitrique.

NO^5,HO.

8. Il sert principalement à dissoudre les métaux et les alliages, ainsi que plusieurs sulfures métalliques : il cède à ces matières une partie de son oxygène en passant lui-même à l'état de bioxyde d'azote ou d'acide hyponitrique; aussi leur dissolution est-elle toujours accompagnée d'un dégagement de vapeurs rutilantes. L'or et le platine sont du petit nombre des métaux qui ne sont pas attaqués par l'acide nitrique.

Dans certains cas, on emploie aussi l'acide nitrique pour peroxyder des solutions métalliques, par exemple, pour transformer les sels ferreux en sels ferriques.

Il est rare qu'on emploie l'acide nitrique comme simple dissolvant des oxydes ou des sels ; sous ce rapport, on lui préfère généralement l'acide chlorhydrique, à moins que des raisons particulières ne nécessitent l'exclusion de ce dernier agent. C'est que non-seulement l'acide chlorhydrique est, dans la plupart des cas, un meilleur dissolvant, mais encore il a l'avantage de pouvoir être expulsé plus aisément par la chaleur, quand on l'a employé en excès et qu'on évapore à siccité la solution qui le renferme. L'acide nitrique a aussi cet inconvénient, qu'en présence des matières organiques il peut occasionner des déflagrations fâcheuses, lorsque, après l'avoir saturé par l'ammoniaque, on évapore la liqueur à siccité pour l'expulsion du nitrate d'ammoniaque.

L'acide nitrique servant aux opérations d'analyse doit

être distillé et étendu d'eau, de manière à présenter une densité égale à 1,2. Dans certains cas seulement, lorsqu'il s'agit d'oxyder un sulfure métallique, on a besoin d'un acide fumant chargé d'acide nitreux.

L'acide nitrique ordinaire du commerce contient souvent de petites quantités d'acide chlorhydrique ; on découvre cette impureté au moyen du nitrate d'argent, qui y occasionne alors un précipité de chlorure d'argent. Pour purifier un semblable acide, on y verse une solution de nitrate d'argent : tant qu'il se forme un précipité, on laisse déposer celui-ci et l'on décante l'acide dans une cornue, où on le distille presque à siccité ; ensuite on étend d'eau l'acide distillé jusqu'à ce qu'il ait la densité voulue. La figure 3 ci-jointe représente une distillation

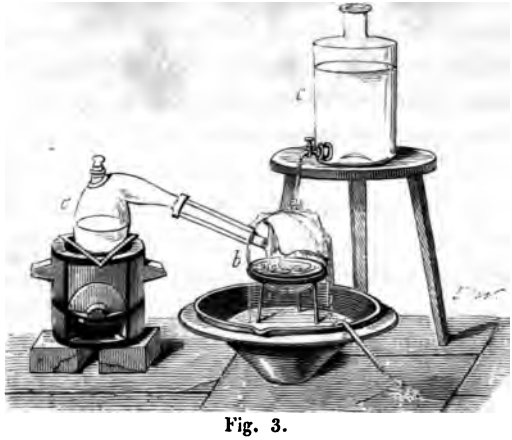


Fig. 3.

d'acide nitrique : *a*, cornue; *b*, récipient; *c*, vase contenant de l'eau qui s'écoule sur le récipient pour le refroidir.

La pureté de l'acide nitrique est aisée à vérifier. La

présence de l'acide sulfurique est accusée par le précipité de sulfate de baryte que le chlorure de baryum ou le nitrate de baryte produit dans l'acide nitrique étendu d'eau. S'il contient des parties métalliques, on découvre celles-ci par l'hydrogène sulfuré. Les parties alcalines ou terreuses se trouvent par l'évaporation de quelques gouttes de l'acide dans un verre de montre.

L'acide nitrique qu'on prépare avec le salpêtre du Chili renferme quelquefois de l'iode, provenant de l'iodure de potassium dont ce salpêtre peut être mélangé. Si l'acide nitrique est exempt d'acide nitreux, l'iode y est alors contenu à l'état d'acide iodique ; on le découvre, dans ce cas, en ajoutant de l'empois d'amidon à l'acide nitrique étendu d'eau, puis une solution aqueuse d'acide sulfureux, dont il faut éviter avec soin le moindre excès. L'acide iodique passe ainsi à l'état d'iode libre qui bleuit l'empois d'amidon. Si l'acide nitrique est chargé d'acide nitreux, ce qu'on reconnaît à la coloration jaune de la liqueur, cette réduction de l'acide iodique s'y fait déjà par l'acide nitreux ; alors l'acide nitrique ne se décolore pas entièrement lorsqu'on l'étend d'eau, et l'empois d'amidon y prend immédiatement une teinte bleue, sans le concours de l'acide sulfureux.

Eau régale.

9. On la prépare en mélangeant 1 partie d'acide nitrique avec 2 ou 3 parties d'acide chlorhydrique; par la réaction de ces deux acides, il se produit de l'acide chlorhyponitrique, du chlore libre et de l'eau [1]:

$$NO^5,HO + 3HCl = NCl^2O^2 + Cl + 4HO.$$

[1] C'est l'interprétation de Gay-Lussac; cependant, les expériences

Cette liqueur est un agent de chloruration des plus énergiques. Elle sert à dissoudre l'or et le platine, qui résistent à l'action de l'acide nitrique; elle dissout également le sulfure de mercure, ainsi que le bioxyde d'étain et l'oxyde d'antimoine, toutes substances insolubles dans l'acide nitrique. L'eau régale fait toujours passer à l'état de chlorures les substances qu'elle dissout.

Acide sulfurique.

SO^3,HO.

10. Cet acide n'est presque jamais employé comme dissolvant, parce qu'il est bien moins volatil que l'acide chlorhydrique et l'acide nitrique, et qu'il exige une température trop élevée pour pouvoir être chassé des solutions par une simple évaporation. Mais on se sert de l'acide sulfurique, en sa qualité d'acide très énergique, pour déplacer certains autres acides: par exemple, les acides borique, phosphorique, nitrique, chlorhydrique, acétique, etc. On l'utilise aussi pour mettre en liberté l'iode des iodures, dont il oxyde le métal aux dépens de son propre oxygène, en passant lui-même à l'état d'acide sulfureux. Étendu d'eau, il trouve un emploi tout spécial dans l'analyse des sels de baryte, de strontiane et de plomb, ainsi que dans la préparation du gaz hydrogène et du gaz sulfhydrique.

de ce célèbre chimiste ne nous paraissent pas concluantes, et nous croyons plutôt que l'acide nitrique et l'acide chlorhydrique produisent d'abord, par double décomposition, de l'eau et du *chlorure de nitryle*, NO^4Cl, lequel constitue le véritable agent chlorurant de l'eau régale :

$$\left.\begin{matrix}NO^4O\\HO\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}NO^4\\Cl\end{matrix}\right\}$$

L'acide sulfurique du commerce peut, dans la plupart des cas, servir à l'analyse qualitative ; mais les opérations d'analyse quantitative exigent l'emploi d'un acide distillé. La distillation de l'acide sulfurique exige quelque

Fig. 4.

attention. Une cornue, placée sur un fourneau et chauffée par-dessous, comme dans les opérations ordinaires, serait infailliblement brisée par les soubresauts produits pendant l'ébullition de l'acide ; pour éviter cet accident, il convient de disposer l'appareil comme l'indique la figure 4. La cornue repose sur une grille renfermée dans un système de briques ; le col de la cornue est engagé dans le récipient assez avant pour que l'acide en distillant ne coule pas le long des parois ; on entoure la panse de la cornue de charbons rouges, en ayant soin de n'en pas mettre en-dessous. Il convient aussi d'employer une cornue lutée, et de la faire porter sur la grille à l'aide d'un couvercle de creuset renversé ; au moyen d'une couche d'amiante on peut isoler le col de la cornue des parois du récipient. Celui-ci ne doit pas être refroidi, car l'acide sulfurique, bouillant à une température très élevée, échauffe le verre au point qu'un refroidissement brusque

le ferait éclater. Au reste, les vapeurs se condensent facilement d'elles-mêmes d'une manière complète.

L'acide distillé ne doit laisser aucun résidu par l'évaporation dans une capsule de platine.

L'acide du commerce renferme de très petites quantités de sulfate de plomb ; on découvre celui-ci en étendant d'eau l'acide, et en y ajoutant de l'hydrogène sulfuré, après l'avoir saturé d'ammoniaque : il se produit ainsi un précipité noir de sulfure de plomb. Lorsque l'acide sulfurique contient de l'acide nitrique ou nitreux, on reconnaît cette impureté en introduisant dans l'acide concentré un petit cristal de sulfate de fer ; celui-ci s'entoure alors d'une auréole brune ou noire. Il est aisé, d'ailleurs, en le portant à l'ébullition, de débarrasser l'acide sulfurique de l'acide nitrique qu'il renferme.

La présence de l'arsenic se découvre, dans l'acide sulfurique, soit en ajoutant à l'acide étendu d'eau de l'hydrogène sulfuré qui précipite alors du sulfure d'arsenic jaune, soit en versant cet acide sur du zinc pur, dans l'appareil de Marsh, et en examinant le gaz hydrogène qui se dégage alors. L'acide sulfurique contenant de l'arsenic se purifie de la manière suivante. On l'étend de 6 fois son poids d'eau, on sature la liqueur d'hydrogène sulfuré, et on l'abandonne à elle-même dans un lieu chaud, après avoir bouché le flacon qui la renferme ; quand le précipité arsenical s'est déposé et que la liqueur s'est suffisamment éclaircie, on filtre et l'on fait bouillir la liqueur filtrée jusqu'à ce qu'elle ait perdu toute odeur.

Acide sulfureux.

SO^2,HO.

10*a*. La facilité avec laquelle cet acide s'oxyde pour passer à l'état d'acide sulfurique, en fait un précieux agent de réduction. Il réduit notamment les sels de mercure, l'acide chromique, l'acide arsénique, etc.

On le prépare en chauffant dans un ballon quelques fragments de charbon avec 6 à 8 fois leur poids d'acide sulfurique concentré; on reçoit le gaz dans un flacon rempli d'eau froide. Il faut avoir soin de tenir bouché le flacon où on le conserve.

Acide acétique.

$C^4H^3O^3,HO$.

11. On l'emploie quelquefois pour aciduler les liqueurs, lorsqu'il faut éviter l'emploi des acides minéraux. L'acide moyennement concentré du commerce convient fort bien pour cet usage. Il faut s'assurer, avant de s'en servir, qu'il ne laisse pas de résidu par l'évaporation, et qu'il ne renferme ni acide chlorhydrique, ni acide sulfurique. L'acide chlorhydrique se découvre au moyen du nitrate d'argent; l'acide sulfurique, à l'aide d'un sel de baryte.

Quelquefois il renferme de l'acide sulfureux; dans ce cas, il précipite le chlorure de baryum après avoir été bouilli avec de l'acide nitrique. Pour purifier un acide acétique chargé d'acide sulfureux, on n'a qu'à le laisser en digestion sur du peroxyde de plomb puce : celui-ci s'empare alors de tout l'acide sulfureux, en le transformant en sulfate; on décante ensuite le liquide et on le purifie par la distillation.

Acide tartrique.

$C^8H^4O^{10},2HO$.

12. Cet acide formant avec certaines bases (oxydes de fer, de manganèse, de chrome, de cobalt, etc.) des sels doubles solubles dans l'eau et indécomposables par les alcalis, on le verse quelquefois dans la solution de ces bases pour en empêcher la précipitation. Il sert aussi à distinguer la potasse de la soude, le bitartrate de potasse étant beaucoup moins soluble dans l'eau que le bitartrate à base de soude.

Pour l'usage, on fait une solution, saturée à froid, de l'acide tartrique du commerce.

Acide fluosilicique.

SiF^2,HF.

13. On l'emploie principalement pour reconnaître la baryte, dont il précipite les sels, tandis qu'il ne forme aucun précipité dans les sels de strontiane.

Pour le préparer, on chauffe dans un ballon *a* (fig. 5) un mélange de 1 partie de sable quartzeux et de 1 partie de spath fluor en poudre fine avec 6 parties d'acide sulfurique concentré. Il se dégage ainsi du gaz fluorure de silicium, qu'on dirige dans une éprouvette *b* remplie d'eau. Comme le gaz, en se décomposant dans l'eau, produit de la silice gélatineuse qui pourrait obstruer le tube par où il arrive, il est nécessaire de mettre au fond de l'éprouvette une couche de mercure, et de faire plonger l'extrémité du tube à quelques centimètres au-dessous du niveau du métal. De même, il faut, de temps à autre, détacher avec une baguette les couches de silice qui, en

se déposant sur le mercure, pourraient entraver le passage du gaz dans la liqueur aqueuse. Quand l'opération est terminée, on exprime dans un linge la masse gélatineuse en suspension dans l'eau, et l'on filtre la liqueur

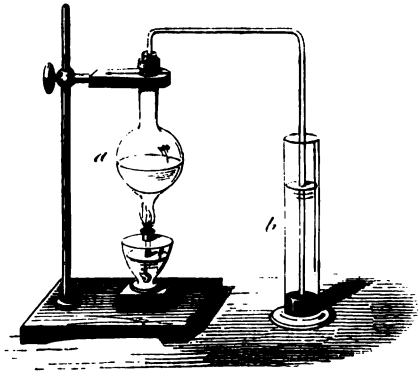


Fig. 5.

exprimée à travers du papier. On obtient ainsi une solution d'acide fluosilicique entièrement pur.

La réaction en vertu de laquelle ce corps prend naissance peut s'exprimer de la manière suivante :

$$\underbrace{3SiF^2}_{\text{Fluor de silic.}} + \underbrace{2HO}_{\text{Eau.}} = \underbrace{SiO^2}_{\text{Silice.}} + \underbrace{2(SiF^2,HF)}_{\text{Ac. fluosilicique.}}.$$

Hydrogène sulfuré.

HS.

14. Ce réactif est un des plus précieux pour l'analyste; il lui sert à précipiter un grand nombre de solutions métalliques et à reconnaître l'espèce de métal qu'elles

renferment à la couleur et aux autres caractères des précipités. Lorsqu'on ajoute du sulfure d'hydrogène à une solution métallique, il s'effectue, entre ce sulfure d'hydrogène et l'oxyde dissous, une double décomposition ayant pour effet la formation de l'eau et d'un sulfure métallique. Le sulfure ainsi produit est tantôt soluble, tantôt insoluble dans la liqueur où il s'est formé; dans ce dernier cas, la couleur du sulfure est souvent caractéristique. On a même fondé sur les différents caractères des sulfures métalliques la méthode d'analyse qualitative généralement usitée dans les laboratoires; elle sera exposée plus loin.

Dans certains cas l'hydrogène sulfuré sert à faire passer des solutions métalliques à un degré inférieur d'oxydation : il réduit les sels ferriques à l'état de sels ferreux, et transforme l'acide chromique en oxyde de chrome.

On emploie l'hydrogène sulfuré soit en le faisant arriver à l'état de gaz dans la liqueur qu'on examine, soit en l'y versant à l'état de solution aqueuse. Dans les essais d'analyse qualitative, on peut le plus souvent l'employer sous cette dernière forme.

On prépare l'hydrogène sulfuré au moyen du sulfure de fer et de l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau. Le sulfure de fer nécessaire à cette préparation s'obtient en mêlant intimement 1 partie de fleur de soufre avec 2 parties de limaille de fer; ce mélange étant humecté d'eau, de manière à former une pâte épaisse, puis chauffé légèrement, se convertit aussitôt en sulfure de fer. La combinaison est accompagnée d'une élévation de température très considérable qui peut aller jusqu'à l'incan-

descence et à la combustion du produit; aussi faut-il, pour éviter le contact de l'air, opérer la combinaison dans le vase même où l'on veut ensuite décomposer le sulfure par l'acide sulfurique: les vapeurs d'eau dégagées par la chaleur préservent alors le produit de ce contact. On emploie, à cet effet, une grande fiole *a* (fig. 6) dont le goulot

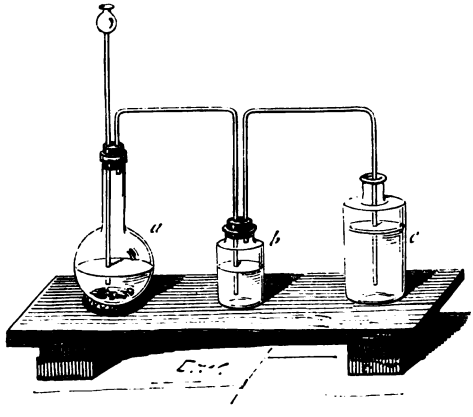


Fig. 6.

soit assez large pour recevoir un bouchon à deux trous; on introduit dans cette fiole le mélange de soufre et de limaille de fer, on l'arrose d'assez d'eau pour faire une pâte épaisse, et l'on chauffe celle-ci légèrement. On cesse de chauffer dès que le sulfure commence à se former, ce qui s'annonce par la coloration noire du mélange. On fixe ensuite dans le bouchon un tube descendant jusqu'au fond de la fiole, et recevant extérieurement un petit entonnoir par lequel on verse l'acide sulfurique

dilué, destiné à la décomposition du sulfure. L'auti trou du bouchon reçoit un tube recourbé qui dirige l gaz dans un flacon laveur *b*, contenant une petite quar tité d'eau ; de là l'hydrogène sulfuré passe dans la li queur soumise à l'analyse, ou, s'il s'agit de prépare une solution aqueuse de ce gaz, dans une fiole *c* rempli d'eau distillée et préalablement purgée d'air par l'ébulli tion. On reconnaît que l'eau est saturée de gaz, en te nant le pouce sur la fiole remplie d'eau, et en l'agitan fortement : si l'on sent alors une pression de dedans en de hors, la saturation est complète ; si l'on éprouve, au con traire, une pression de dehors en dedans, c'est une preuv que l'eau n'est pas entièrement saturée d'hydrogène sul furé. On conserve la solution dans des flacons bien bou chés, car le contact de l'air décompose peu à peu l'hydro gène sulfuré, en mettant du soufre en liberté. Le mieu est d'enfermer la solution dans une fiole à médecine qu'o tient renversée, après l'avoir bouchée, dans un vas rempli d'eau.

La préparation du sulfure de fer par voie humide, tell que nous l'avons indiquée précédemment, est extrême ment commode, puisqu'elle peut se faire sans aucun em barras, au moment même où l'on a besoin d'employer l gaz sulfhydrique. Toutefois il importe de remarquer qu le sulfure ainsi préparé renferme toujours une certain quantité de fer métallique qui dégage du gaz hydrogèn par l'acide sulfurique. Ce dernier gaz est sans inconvé nient dans la plupart des opérations. Pour avoir du ga sulfhydrique exempt d'hydrogène libre, il faut prépare par voie sèche le sulfure de fer. A cet effet, on porte d

la limaille de fer au rouge blanc dans un creuset de Hesse, disposé dans un fourneau à vent, et l'on jette peu à peu sur le fer du soufre en morceaux, jusqu'à ce que tout le métal soit transformé en sulfure. On peut pratiquer au fond du creuset un trou à travers lequel le sulfure vient couler dans le cendrier, où on le reçoit sur une pelle à charbon. On concasse le sulfure avant de l'employer.

Sulfhydrate d'ammoniaque.

HS,NH^3.

15. Ce réactif s'emploie le plus souvent pour précipiter les métaux à l'état de sulfures, dans des solutions neutres ou alcalines. Comme il est formé par la réunion de l'ammoniaque et du sulfure d'hydrogène, il agit, dans certains cas, comme ces deux corps séparément : ainsi, par exemple, il ne précipite pas les sels de chrome et les sels d'alumine à l'état de sulfures, mais lorsqu'on le mélange avec la solution de ces sels, on obtient un précipité d'hydrate de chrome ou d'alumine, en même temps qu'il se dégage de l'hydrogène sulfuré. Il en est de même lorsqu'on ajoute le sulfhydrate d'ammoniaque à la solution du phosphate de chaux dans un acide : il précipite alors le phosphate de chaux comme le ferait l'ammoniaque libre.

Pour préparer le sulfhydrate d'ammoniaque, on n'a qu'à faire passer de l'hydrogène sulfuré dans de l'ammoniaque jusqu'à parfaite saturation ; on reconnaît ce point quand le gaz n'est plus absorbé. On conserve le réactif dans des flacons bien bouchés. Récemment préparé, il est incolore ; toutefois il jaunit à la longue, par l'effet de l'action de l'air qui met en liberté une certaine quantité de

soufre, laquelle reste dissoute. Il n'en convient pas moins aux opérations d'analyse; seulement, quand on y ajoute un acide, il précipite toujours un peu de soufre.

Lorsque le sulfhydrate d'ammoniaque contient beaucoup d'ammoniaque non saturée par l'hydrogène sulfuré, il précipite en blanc la solution du sulfate de magnésie: le précipité n'apparaît quelquefois qu'au bout d'un certain temps. Le sulfate de magnésie n'est pas précipité par le sulfhydrate d'ammoniaque parfaitement saturé.

Sulfure de potassium.

KS.

16. On substitue quelquefois ce réactif au sulfhydrate d'ammoniaque, dans les cas où il s'agit de séparer le sulfure de cuivre d'avec d'autres sulfures, solubles dans les sulfures alcalins, le sulfure de cuivre n'étant pas tout à fait insoluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque.

Pour préparer le sulfure de potassium, on divise en deux parts égales une solution de potasse caustique; on en sursature l'une par l'hydrogène sulfuré, et l'on y ajoute l'autre part. Dans certains cas, il est nécessaire d'avoir un sulfure de potassium contenant un excès de soufre: il suffit alors de faire digérer du soufre avec le sulfure préparé comme on vient de le dire.

Ammoniaque.

NH^3.

17. L'ammoniaque est un réactif aussi indispensable que l'acide chlorhydrique. Elle sert particulièrement à saturer les liqueurs acides, et à précipiter un grand

nombre d'oxydes métalliques. Elle présente également de l'utilité comme agent de séparation, attendu qu'elle dissout plusieurs oxydes, notamment ceux de zinc, de cadmium, d'argent, de cuivre, de nickel et de cobalt, tandis qu'elle laisse les autres oxydes à l'état insoluble. Plusieurs oxydes sont précipités par l'ammoniaque, lorsque leur solution est neutre, tandis qu'ils n'en sont pas précipités, même par un excès d'ammoniaque, si leur solution renferme un excès d'acide : c'est qu'il se forme dans ces deux cas des sels doubles à base d'ammoniaque et d'oxyde métallique, sels doubles qui sont solubles dans l'eau.

Pour les besoins de l'analyse on emploie l'ammoniaque en solution aqueuse, d'une densité de 0,93 et contenant environ 24 pour 100 d'ammoniaque. Elle doit être incolore, se volatiliser sans résidu par l'évaporation sur une lame de platine, et ne pas troubler l'eau de chaux ; après avoir été sursaturée d'acide nitrique, elle ne doit ni se colorer par le sulfhydrate d'ammoniaque, ni se troubler par les solutions de baryte ou d'argent.

On prépare l'ammoniaque en décomposant le sel ammoniac (chlorhydrate d'ammoniaque) par de la chaux caustique. A cet effet, on éteint 4 parties de chaux vive en l'arrosant de 1 partie 1/3 d'eau ; on mélange l'hydrate ainsi produit dans un ballon de verre *a* (fig. 7), avec 5 parties de sel ammoniac en poudre, et l'on y ajoute assez d'eau pour diviser le mélange, par l'agitation, en gros grumeaux. On chauffe le ballon au bain de sable, après y avoir fixé un flacon laveur *b*, et un autre flacon *c* contenant de l'eau distillée. Le flacon laveur ne doit contenir que très peu d'eau ; il convient aussi de placer

l'autre flacon dans un vase rempli d'eau froide, l'eau s'échauffant beaucoup par l'absorption de l'ammoniaque gazeuse. Comme l'ammoniaque aqueuse est moins dense

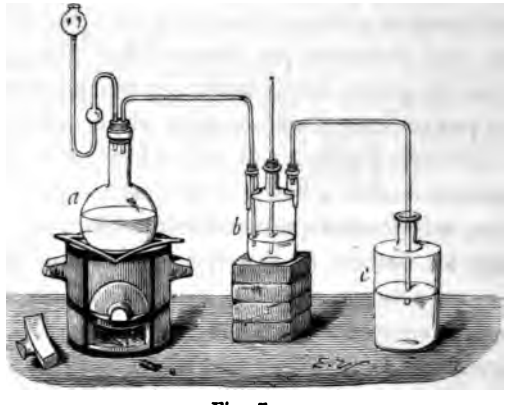


Fig. 7.

que l'eau, le tube qui amène le gaz doit plonger jusqu'au fond du liquide. On maintient la chaleur tant qu'il se dégage des bulles de gaz.

Potasse caustique.

KO,HO.

18. La potasse est un des réactifs les plus importants de l'analyse. A l'état solide, on l'utilise quelquefois pour désagréger les substances insolubles dans l'eau et dans les acides ; en dissolution, elle est employée pour reconnaître beaucoup d'oxydes métalliques insolubles qu'elle précipite, et pour séparer ceux d'entre ces oxydes, comme l'alumine, les oxydes de zinc, de chrome et de

plomb, qui se dissolvent dans un excès d'alcali. Elle dissout et sert à caractériser plusieurs sels, notamment le chromate de plomb. Enfin, dans l'analyse des gaz, on l'emploie comme réactif absorbant.

La potasse du commerce, dite *potasse à la chaux*, peut, quoique très impure, servir dans une foule de cas. Elle renferme ordinairement des chlorures, des sulfates, des phosphates, des carbonates alcalins, de la silice, de l'alumine, des sels de plomb, etc. Mais certaines recherches nécessitent l'emploi d'une potasse très pure. On se procure celle-ci en dissolvant la potasse du commerce dans de l'alcool très concentré; par le repos, toutes les impuretés se précipitent, et l'alcali seul reste dans la liqueur. Cette dissolution est transvasée dans une capsule d'argent et évaporée; le résidu est ensuite fondu au rouge sombre, et coulé en plaques. L'hydrate de potasse ainsi obtenu contient à peine de petites quantités de carbonate; pour l'usage, on en dissout 10 à 12 parties dans 100 parties d'eau.

On peut, dans le laboratoire, préparer de la potasse très convenable pour la plupart des réactions, sans qu'il soit nécessaire d'avoir recours à la purification par l'alcool; on suit pour cela le procédé ordinaire, en ayant soin seulement de substituer au carbonate de potasse du commerce un carbonate très pur (27), entièrement exempt surtout de sulfate et de chlorure. Voici comment s'exécute cette opération. On dissout 1 partie de carbonate de potasse dans 10 parties d'eau, et l'on fait bouillir cette dissolution dans une bassine de fonte. A l'aide d'une cuiller de fer, on ajoute de temps en temps à la

liqueur bouillante de petites quantités de chaux délayée dans l'eau. On continue ces additions d'hydrate de chaux jusqu'à ce qu'une portion de la liqueur filtrée étant mélangée avec un excès d'acide chlorhydrique, cesse de faire effervescence; tout le carbonate de potasse est alors décomposé et transformé en hydrate de potasse. On recouvre la bassine pour éviter l'absorption de l'acide carbonique; après quelques heures de repos, on décante la dissolution et on la conserve dans des flacons bouchés à l'émeri. On peut aussi la concentrer en la faisant bouillir rapidement dans une capsule d'argent, ou même l'évaporer à siccité, fondre le résidu au rouge et le couler en plaques.

La décomposition du sulfate de potasse cristallisé par l'hydrate de baryte fournit aisément de la potasse très pure. On dissout des cristaux de baryte caustique dans l'eau chaude, et l'on y ajoute une dissolution de sulfate de potasse pur, jusqu'à ce qu'une portion de la liqueur filtrée étant aiguisée d'acide chlorhydrique, ne précipite plus par le sulfate de potasse. Pour 16 parties de cristaux de baryte, il faut environ 9 parties de sulfate de potasse. Quand on a reconnu que le sulfate de potasse est exactement décomposé par la baryte, et que la liqueur ne contient en excès ni l'un ni l'autre des deux corps employés, on l'abandonne au repos, et l'on décante la liqueur parfaitement limpide dans une capsule d'argent pour l'y soumettre à l'évaporation.

Une dissolution de potasse pure doit être incolore et ne pas noircir par l'hydrogène sulfuré; sursaturée par l'acide nitrique pur, elle ne doit précipiter ni le nitrate

d'argent, ni le nitrate de baryte. Dans des recherches délicates, il ne faut pas oublier que la potasse peut contenir de la silice et de l'alumine ; c'est dans ce cas surtout qu'il convient d'employer de la potasse préparée avec la baryte caustique et le sulfate de potasse.

Soude caustique.

NaO,HO.

19. Elle joue, comme réactif, le même rôle que la potasse, et peut y être substituée dans presque tous les cas. On la prépare par des procédés tout à fait semblables.

Baryte caustique.

BaO,HO.

20. L'hydrate de baryte est employé à l'état solide, pour la désagrégation de certains silicates; en dissolution, il sert particulièrement à précipiter la magnésie.

Le meilleur procédé pour préparer ce réactif consiste à faire bouillir avec de l'eau du sulfure de baryum et de l'oxyde de cuivre. La liqueur filtrée est conservée dans des flacons bouchés à l'émeri.

On se procure aisément le sulfure de baryum en chauffant au rouge blanc, dans un creuset de terre réfractaire, un mélange de 6 parties de sulfate de baryte naturel, 1 partie de charbon et 1 1/2 partie de farine. Pour débarrasser le sulfure de l'excès de charbon avec lequel il est mélangé, on reprend par l'eau bouillante le produit de la calcination, et l'on filtre la liqueur.

Chaux caustique.

CaO,HO.

21. L'hydrate de chaux est employé en dissolution pour reconnaître l'acide carbonique. Pour préparer l'eau de chaux, il suffit de mettre de la chaux éteinte en digestion avec de l'eau, de décanter ensuite la liqueur limpide, et de la conserver dans des flacons bien bouchés. L'eau de chaux doit toujours bleuir le papier rouge de tournesol.

Oxyde de plomb.

PbO.

22. Ce réactif sert quelquefois pour la désagrégation des silicates; dans l'analyse qualitative il est surtout employé pour reconnaître l'acide acétique. La litharge ou le massicot du commerce conviennent parfaitement pour ces usages.

Oxyde de plomb puce.

PbO^2.

23. Mélangé avec une dissolution de potasse caustique, le bioxyde de plomb sert à transformer l'oxyde de chrome en chromate de plomb; on l'emploie aussi pour reconnaître le gaz sulfureux, qu'il absorbe en se transformant en sulfate de plomb.

On prépare le bioxyde puce en épuisant à chaud le minium du commerce (combinaison de protoxyde et de bioxyde de plomb) par l'acide nitrique dilué. Il se dissout ainsi du nitrate de plomb, tandis que du bioxyde s'obtient comme résidu. On le lave à l'eau distillée, et on le sèche ensuite à une température inférieure à 100 degrés.

Voici un autre procédé de préparation beaucoup plus avantageux. On dissout dans l'eau 100 grammes d'acétate de plomb et l'on mélange la liqueur avec une solution contenant 80 grammes de carbonate de soude cristallisé ; puis on fait passer un courant de chlore dans la bouillie claire jusqu'à ce que le précipité soit devenu d'un brun foncé; on le recueille alors sur un filtre et on le lave avec soin. Dans ce traitement, tout le carbonate de plomb précipité est transformé en bioxyde, tandis que les acides acétique et carbonique deviennent libres; de même, il ne se produit que du chlorure de sodium, sans chlorure de plomb, si l'on a employé un léger excès de carbonate de soude. Les proportions indiquées donnent 60 grammes de bioxyde. Préparé par ce procédé, ce réactif convient surtout pour l'absorption de l'acide sulfureux, au contact duquel il devient immédiatement blanc et incandescent.

Oxyde de mercure.

HgO.

24. L'oxyde de mercure est un excellent réactif pour l'acide cyanhydrique, car il ne se dissout dans les liqueurs alcalines qu'autant qu'elles contiennent du cyanure. On l'emploie quelquefois pour transformer en magnésie le chlorure de magnésium.

L'oxyde de mercure se trouve dans le commerce; il suffit de le réduire en poudre.

Hydrate de bismuth.

BiO^3,HO.

25. Cet oxyde est celui qui convient le mieux pour enlever le soufre aux sulfures alcalins et aux sulfosels. On

l'emploie pour débarrasser d'acide sulfhydrique les liqueurs alcalines et pour transformer les sulfures d'arsenic en arsénite ou en arséniate. Pour le préparer, il suffit de mettre des cristaux de nitrate de bismuth pur, exempt surtout d'arsenic, en digestion avec de l'ammoniaque, et de laver le précipité blanc.

Carbonate d'ammoniaque.

$3CO^2,2NH^3,2HO + 3aq.$

26. La solution aqueuse de ce sel sert à précipiter la plupart des métaux et les terres alcalines; elle est également employée pour séparer la magnésie de ces dernières.

On préfère ce sel, dans beaucoup de cas, aux carbonates de soude et de potasse, parce qu'on peut toujours se débarrasser des sels ammoniacaux par la calcination.

Le sesquicarbonate purifié du commerce convient très bien comme réactif; il doit se volatiliser complétement quand on le chauffe sur une lame de platine, et la solution aqueuse, sursaturée par l'acide nitrique pur, ne doit précipiter ni le nitrate d'argent ni le nitrate de baryte, et ne pas se colorer par l'hydrogène sulfuré.

On dissout 1 partie de ce sel dans 4 parties d'eau et l'on y ajoute 1 partie d'ammoniaque caustique.

Carbonate de potasse.

$CO^2,KO.$

27. Ce réactif, en dissolution dans l'eau, remplace quelquefois le carbonate d'ammoniaque. Il précipite à froid ou par l'ébullition toutes les bases, les alcalis

exceptés. Il sert à neutraliser les liqueurs qui contiennent un acide libre et à décomposer par l'ébullition plusieurs sels insolubles dans l'eau et les acides ; dans ce dernier cas, l'acide du sel se porte sur la potasse et reste en dissolution, et la base combinée avec l'acide carbonique peut être dissoute par les acides. A l'état solide, on l'emploie mélangé avec le carbonate de soude [1] pour désagréger par la fusion les combinaisons insolubles dans l'eau et dans les acides, telles que les sulfates terreux et les silicates.

Le carbonate de potasse du commerce n'est pas d'une pureté suffisante pour l'analyse. Il faut donc préparer soi-même ce réactif par la décomposition de la crème de tartre (bitartrate de potasse). Ce sel, pouvant contenir de la chaux et du phosphate, on le réduit en poudre, et on le met en digestion au bain-marie avec son poids d'eau aiguisée d'acide chlorhydrique, en remuant fréquemment le mélange. On jette ensuite la masse dans un entonnoir légèrement obstrué par un tampon d'amiante, et lorsqu'elle s'est égouttée, on l'arrose à plusieurs reprises avec de petites quantités d'eau froide jusqu'à ce que la liqueur de lavage, additionnée d'acide nitrique, ne soit plus troublée par le nitrate d'argent. Après avoir ainsi purifié le bitartrate de potasse, on le dessèche et on le mêle avec la moitié de son poids de nitrate de potasse pur. Le mélange parfaitement sec est projeté, par petites portions, dans un vase de fonte chauffé au rouge sombre. Après

[1] Le mélange de carbonate de soude et de carbonate de potasse est plus fusible que chacun de ces sels séparément.

la déflagration de la totalité de la matière, on élève davantage la température et l'on continue la calcination jusqu'à ce qu'un fragment du produit, détaché des bords, donne avec l'eau une solution parfaitement incolore. On reprend alors toute la masse par l'eau et l'on évapore la liqueur filtrée dans une capsule d'argent (ou à défaut, dans une capsule de porcelaine) jusqu'à ce qu'elle se recouvre d'une croûte cristalline persistante. On laisse refroidir en agitant constamment avec une baguette de verre, on fait égoutter dans un entonnoir la masse cristalline et on la dessèche dans un vase d'argent. Les eaux mères donnent, par l'évaporation, de nouvelles quantités de sel contenant souvent des traces de silice et d'alumine, mais susceptibles néanmoins d'être employées dans une foule de cas.

Le carbonate de potasse doit être tout à fait blanc. Sa solution, sursaturée par l'acide nitrique pur, ne doit être troublée ni par le nitrate de baryte ni par le nitrate d'argent ; le sulfocyanure de potassium ne doit pas la colorer en rouge ; mélangée avec un excès d'acide chlorhydrique et une goutte de molybdate d'ammoniaque, elle ne doit pas non plus se colorer en jaune par la chaleur. Enfin, on s'assure qu'elle ne contient pas de silice, en saturant une portion de la solution par l'acide chlorhydrique, évaporant à siccité et reprenant par l'eau : si le sel est entièrement pur, il se dissout alors sans laisser aucune trace de résidu.

Carbonate de soude.

CO^2,NaO.

28. Ce sel sert aux mêmes usages que le carbonate de

potasse et peut le remplacer dans la plupart des réactions. Il est facile de se procurer ce réactif dans un état de pureté suffisante à l'aide du bicarbonate de soude, qu'on trouve à très bas prix dans le commerce. On jette ce sel dans un entonnoir légèrement obstrué par un tampon d'amiante ou de coton, et on le lave avec de l'eau ajoutée par petites portions, jusqu'à ce qu'un échantillon du liquide qui s'écoule, étant sursaturé par l'acide nitrique pur, ne soit troublé ni par le nitrate d'argent ni par le nitrate de baryte. On dessèche ensuite le sel, et on le transforme en carbonate neutre en le calcinant légèrement dans un creuset de platine ou d'argent. Pour l'usage, on dissout 1 partie de carbonate de soude dans 5 parties d'eau.

On s'assure de la pureté de ce réactif en le soumettant aux mêmes essais que le carbonate de potasse.

Carbonate de baryte.

CO^2,BaO.

29. Le carbonate de baryte s'emploie pour précipiter de leurs dissolutions certaines bases faibles (les sesquioxydes M^2O^3, alumine, sesquioxyde de fer, de chrome), et les séparer d'autres bases plus puissantes (les protoxydes MO de zinc, de nickel, de cobalt, de manganèse). On l'obtient en mélangeant une solution de chlorure de baryum avec un excès de carbonate d'ammoniaque, et lavant avec soin le précipité à l'eau bouillante.

Le carbonate de baryte ne doit pas contenir des alcalis fixes. Pour s'en assurer, on dissout le sel dans l'acide chlorhydrique, et l'on y ajoute un excès d'acide sulfuri-

que ; quelques gouttes de la liqueur filtrée, évaporées sur une lame de platine, ne doivent pas laisser de résidu.

Ferrocyanure de potassium jaune.

$2CyFe,4CyK + 6aq.$

30. Ce sel produit des précipités caractéristiques dans beaucoup de solutions métalliques, en échangeant son potassium pour le métal de ces solutions; on l'emploie particulièrement comme réactif pour reconnaître les sels de cuivre et les sels de fer.

On le rencontre dans le commerce sous le nom de *prussiate jaune*. Pour l'usage, on en dissout 1 partie dans 12 parties d'eau. Quelquefois le sel du commerce est souillé de sulfate de potasse ; on découvre cette impureté à l'aide d'un sel de baryte ajouté à la solution très étendue.

Ferrocyanure de potassium rouge.

$Cy^3Fe^2,3CyK.$

30*a*. Ce réactif, qui se comporte comme le précédent avec les solutions métalliques, s'emploie particulièrement pour distinguer les sels ferreux des sels ferriques.

On peut le préparer, au moment même où l'on en a besoin, en ajoutant goutte à goutte de l'acide nitrique à froid, et en évitant que le mélange s'échauffe, à une solution de ferrocyanure de potassium jaune, jusqu'à ce que la liqueur ne précipite plus le perchlorure de fer.

Il est préférable toutefois de préparer d'avance le sel à l'état cristallisé, et d'en dissoudre une petite quantité quand il s'agit d'en faire l'emploi. A cet effet, on fait lentement passer un courant de chlore dans 1 partie de

ferrocyanure de potassium jaune dissoute dans 15 parties d'eau, jusqu'à ce que la liqueur ne précipite ni ne bleuisse plus par le perchlorure de fer, et que la couleur de la solution, vue par transmission, paraisse d'un beau rouge. On la concentre ensuite par l'évaporation, on l'évapore à siccité, et l'on reprend le résidu par 4 parties d'eau; on évapore la liqueur filtrée, de manière à la réduire à la moitié de son volume primitif, et on l'abandonne à la cristallisation. On fait redissoudre dans 3 parties d'eau les cristaux que l'on obtient ainsi, pour les purifier par une nouvelle cristallisation.

Cette préparation est assez délicate, un excès de chlore décomposant aisément le ferricyanure et produisant une matière verte dont il est difficile de débarrasser le produit. Un procédé qui donne plus facilement un sel pur, consiste à transformer en ferricyanure rouge le sel blanc insoluble que l'on obtient pour résidu dans la préparation de l'acide cyanhydrique par le ferrocyanure de potassium jaune et l'acide sulfurique dilué. On fait bouillir ce sel blanc avec de l'acide nitrique étendu de 20 fois son volume d'eau, et on le transforme ainsi en un sel d'un beau bleu violacé : celui-ci ayant été lavé, on le chauffe avec une solution de ferrocyanure de potassium jaune; il se produit ainsi, par double décomposition, du ferricyanure de potassium rouge qui reste en solution, et le même sel blanc insoluble, d'où résulte le sel bleu par l'action de l'acide nitrique.

A l'état de pureté, le ferricyanure de potassium forme de beaux cristaux rouges; on les dissout, pour l'usage, dans 10 fois leur poids d'eau. La solution ne doit ni pré-

cipiter ni se teindre en bleu par l'addition du perchlorure de fer.

Il faut se rappeler, en se servant des deux cyanures de fer et de potassium, qu'ils se décomposent à chaud en présence des acides, de manière à se colorer en bleu, absolument comme si on les mélangeait avec des sels de fer : c'est qu'en effet, dans ces circonstances, les acides s'emparent du fer de ces deux réactifs. Il importe donc, en en faisant usage, d'éviter avec soin l'intervention des acides concentrés.

Cyanure de potassium.

CyK.

31. Le cyanure de potassium possède des propriétés qui en font un agent précieux pour la réduction et la séparation de quelques métaux ; il se rapproche, sous ce rapport, du potassium pur. L'oxyde de fer fondu avec lui se réduit très vite, et le convertit en cyanate. Lorsqu'on saupoudre du cyanure de potassium, maintenu en fusion, avec de l'oxyde de cuivre, celui-ci se réduit avec ignition ; les oxydes de zinc, de plomb, d'étain, d'antimoine et l'acide arsénieux se réduisent aussi fort aisément. Toutes ces réductions s'accomplissent déjà à une faible chaleur rouge qu'on ne voit pas à la clarté du jour.

Le cyanure de potassium se prépare de la manière suivante. On fait fondre au rouge faible un mélange intime de 8 parties de ferrocyanure jaune préalablement desséché, et de 3 parties de carbonate de potasse sec, dans un creuset de fer couvert, jusqu'à ce que le produit fondu soit devenu limpide et paraisse blanc après le refroi-

dissement. La masse retirée du feu cesse de développer du gaz quand le ferrocyanure se trouve réduit ; le fer, mis en liberté, se sépare alors si complétement au fond du creuset, que l'on peut, avec un peu d'adresse, en décanter presque tout le cyanure de potassium. La pureté du produit dépend nécessairement de celle du carbonate ; il importe surtout que celui-ci soit exempt de sulfate. Dans cette opération, il se forme d'abord du cyanure de potassium et du carbonate de fer, et ce dernier sel se réduit par l'action de la chaleur et du cyanure nouvellement produit. Cette décomposition ne s'effectue d'ailleurs d'une manière complète que si l'on entretient suffisamment la chaleur.

Le cyanure de potassium destiné aux opérations d'analyse doit être entièrement blanc, ne contenir ni morceaux de fer, ni parcelles de charbon, et se dissoudre dans l'eau sans laisser de résidu. Il doit également être exempt de silice et de sulfure alcalin ; il doit, par conséquent, donner avec les sels de plomb un précipité entièrement blanc, et se dissoudre complétement dans l'eau, après avoir été évaporé à siccité avec de l'acide chlorhydrique.

Le sel du commerce n'est jamais pur ; le plus pur, d'ailleurs, s'altère à la longue au contact de l'air et de l'humidité. Pour déterminer sa pureté, on met à profit la réaction que l'iode présente avec le cyanure de potassium : ces deux corps, en réagissant, produisent de l'iodure de cyanogène et de l'iodure de potassium, d'après l'équation :

$$CyK + 2J = CyJ + KJ.$$

On pèse exactement 5 grammes du sel à essayer et on les dissout dans l'eau, de manière que le volume total de la dissolution soit d'un 1/2 litre. De cette solution on prend 50 centimètres cubes, qu'on introduit dans un ballon de 2 litres environ ; on y verse 1 litre à 1 litre 1/2 d'eau, et la quantité d'acide tartrique nécessaire pour saturer le carbonate alcalin qui peut se trouver dans le sel. D'autre part, on fait une dissolution alcoolique d'iode contenant 40 grammes d'iode par litre, et, à l'aide d'une burette divisée en centimètres cubes, on verse de cette liqueur d'épreuve dans la solution du sel, jusqu'à ce qu'elle prenne une couleur jaune persistante. A ce point, on lit sur la burette la quantité d'iode employée. 252 parties d'iode correspondent à 65 parties de cyanure de potassium.

Sulfocyanure de potassium.

$CyKS^2$.

32. C'est un des réactifs les plus sensibles pour les sels de fer au maximum : il les colore en rouge de sang, même en solution très étendue ; il ne se comporte pas ainsi avec les sels de fer au minimum.

On le prépare en chauffant au rouge obscur, dans un creuset couvert, un mélange intime de 2 parties de ferrocyanure de potassium jaune, préalablement privé de son eau de cristallisation, avec 1 partie de fleur de soufre, jusqu'à ce que la masse fondue développe des bulles qui brûlent à l'air avec une flamme rouge. On dissout ensuite la masse dans l'eau, et après en avoir précipité le fer, à l'ébullition, par du carbonate de potasse, on l'éva-

pore à siccité. On traite le résidu par l'alcool et l'on abandonne la solution à l'évaporation spontanée.

Les cristaux du sel sont incolores et fort déliquescents; on les fait dissoudre dans 10 parties d'eau.

Chlorhydrate d'ammoniaque.

HCl,NH^3.

33. La solution de ce sel sert principalement à empêcher la précipitation de certaines bases, telles que la magnésie, les oxydes de zinc, de manganèse, de nickel, de cobalt, etc., lorsqu'il s'agit de les séparer d'autres bases, au moyen de l'ammoniaque ou des alcalis carbonatés. Cet emploi est fondé sur la propriété que possèdent les sels ammoniacaux de former des combinaisons doubles solubles avec certains sels. Le chlorhydrate d'ammoniaque sert encore à précipiter l'alumine et l'hydrate de chrome de leur solution dans la potasse, à précipiter les solutions de platine à l'état de chloroplatinate d'ammoniaque, à dissoudre certains précipités magnésiens et à en séparer le phosphate ammoniaco-magnésien, qui y est insoluble, etc.

Une solution de 1 partie de sel ammoniac du commerce dans 8 parties d'eau convient très bien comme réactif. Il faut s'assurer, toutefois, que le sel se volatilise sur la lame de platine sans laisser de résidu. Quelquefois il renferme des traces de matière organique, ce qu'on reconnaît à la tache noire et charbonneuse qu'il laisse par la calcination. Lorsqu'il contient du fer, on verse du sulfhydrate d'ammoniaque dans sa solution ; on laisse déposer le sulfure de fer, on sépare le dépôt à l'aide du filtre, et l'on verse de l'a-

cide chlorhydrique dans la liqueur de manière à la rendre légèrement acide. On porte la liqueur à l'ébullition ; on filtre de nouveau, on neutralise par de l'ammoniaque et l'on fait cristalliser.

Chlorure de baryum.

BaCl.

34. Ce sel, dissous dans 10 fois son poids d'eau, est le réactif par excellence de l'acide sulfurique ; il sert en outre à précipiter un grand nombre d'acides qui forment avec la baryte des sels insolubles dans l'eau, mais solubles dans les liqueurs acidifiées.

Quelquefois on substitue au chlorure de baryum le nitrate de baryte, lorsqu'on ne veut pas introduire de l'acide chlorhydrique dans une liqueur ; on emploie de même l'acétate de baryte quand la présence des acides minéraux doit être évitée.

Pour préparer le chlorure de baryum, on ajoute de l'acide chlorhydrique à une solution de sulfure de baryum (20) jusqu'à ce qu'elle ne dégage plus d'hydrogène sulfuré et on l'évapore à cristallisation. On peut aussi décomposer le carbonate de baryte naturel par l'acide chlorhydrique.

Le *nitrate* et l'*acétate de baryte* se préparent de la même manière : il suffit de substituer l'acide nitrique ou acétique à l'acide chlorhydrique.

On s'assure de la pureté de ces sels en mélangeant leur solution avec un léger excès d'acide sulfurique ; il faut alors que la liqueur filtrée, sursaturée par l'ammoniaque, ne se trouble pas par l'acide oxalique et ne laisse par l'évaporation aucune trace de résidu fixe.

Chlorure de calcium.

$CaCl$.

35. La solution de ce réactif sert à caractériser plusieurs acides organiques. A l'état solide ce corps étant très avide d'eau, on en fait usage pour dessécher les gaz.

On prépare le chlorure de calcium en décomposant par l'acide chlorhydrique la craie ou le marbre, filtrant et évaporant la liqueur.

Sa solution ne doit pas dégager de l'ammoniaque au contact de la potasse ou de l'hydrate de chaux, ni précipiter ou se colorer par le sulfhydrate d'ammoniaque.

Sulfate de chaux.

SO^3,CaO.

36. La solution de ce sel est employée pour reconnaître la présence de la baryte ou de la strontiane ; on s'en sert aussi dans la recherche de l'acide oxalique.

Pour la préparer, on introduit du plâtre cristallisé et réduit en poudre dans un flacon que l'on remplit ensuite d'eau distillée ; par de fréquentes agitations et par un contact suffisamment prolongé l'eau finit par se saturer. Le sulfate de chaux se dissout dans environ 500 fois son poids d'eau.

Oxalate d'ammoniaque.

C^2O^3,NH^3,HO.

37. L'oxalate d'ammoniaque détermine dans les solutions neutres des sels de baryte, de strontiane, de chaux, de plomb, et de quelques autres bases, des précipités d'oxalates insolubles dans l'eau. En analyse, c'est le réactif par excellence de la chaux.

Pour l'obtenir, on dissout dans l'eau de l'acide oxalique du commerce et l'on sature par l'ammoniaque caustique ou par le carbonate d'ammoniaque ; on filtre, s'il est nécessaire, et l'on évapore à cristallisation. Pour l'usage on fait une solution aqueuse du sel contenant 4 à 5 pour 100 d'oxalate d'ammoniaque.

Ce sel est pur lorsque sa solution n'est troublée ni par l'hydrogène sulfuré ni par le sulfhydrate d'ammoniaque, et qu'il ne laisse pas de résidu fixe par la calcination sur une lame de platine.

L'*acide oxalique* purifié par plusieurs cristallisations remplace très bien l'oxalate d'ammoniaque ; il suffit de neutraliser sa solution aqueuse par l'ammoniaque au moment de s'en servir.

Phosphate de soude.

$PO^5,2NaO,HO$.

38. Ce sel, en solution aqueuse, est un bon réactif pour l'argent et quelques autres métaux ; il est surtout employé pour reconnaître la magnésie, avec laquelle il forme, en présence des sels ammoniacaux, un précipité cristallin très caractéristique de phosphate ammoniaco-magnésien. Quelquefois on se sert également du phosphate de soude pour précipiter les terres alcalines.

On purifie par cristallisation le phosphate de soude du commerce et on le dissout dans 10 fois son poids d'eau. Cette solution est convenable pour l'analyse quand l'ammoniaque n'y détermine aucun trouble, et que les précipités produits par le chlorure de baryum et le nitrate d'argent se dissolvent complétement et avec facilité dans l'acide nitrique dilué.

Sulfate de potasse.

SO^3,KO.

39. Ce sel sert comme réactif des sels de baryte, de strontiane, de plomb, et même de chaux, lorsque, pour ne pas troubler la neutralité d'une liqueur, il faut éviter l'emploi de l'acide sulfurique libre.

Il suffit de faire recristalliser le sulfate de potasse du commerce et d'en dissoudre 1 partie dans 12 parties d'eau.

Sulfate d'alumine.

$3SO^3,Al^2O^3$.

40. On emploie le sulfate d'alumine pour découvrir l'acide phosphorique. Quand on ajoute une solution de sulfate d'alumine à une liqueur contenant un phosphate quelconque et qu'on sursature par l'ammoniaque, l'alumine qui se précipite entraîne avec elle la totalité de l'acide phosphorique, dont on recherche ensuite la présence.

A défaut de sulfate d'alumine, on peut tout aussi bien faire usage d'une solution d'alun saturée à froid.

Perchlorure de fer.

Fe^2Cl^3.

41. Ce réactif, en dissolution dans l'eau, sert à reconnaître quelques sels organiques, tels que les formiates, les acétates, les benzoates, etc. On l'emploie également pour la recherche de l'acide phosphorique combiné avec les terres alcalines, et pour celle des ferrocyanures avec lesquels il donne un précipité de bleu de Prusse.

Pour obtenir le perchlorure de fer, on fait dissoudre des clous dans l'acide chlorhydrique à l'aide de la chaleur ; lorsque le dégagement d'hydrogène a cessé, on filtre

la liqueur dans une grande capsule de porcelaine et on l'acidifie fortement avec de l'acide chlorhydrique. Afin de transformer en perchlorure le protochlorure contenu dans la dissolution, on la porte à l'ébullition, et l'on y ajoute par petites portions de l'acide nitrique jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs rutilantes, et que la coloration d'abord brun verdâtre de la liqueur soit devenue d'un jaune foncé. Comme elle renferme encore un excès d'acide, on en prend environ le vingtième, on précipite par un excès d'ammoniaque, et on lave le précipité avec soin à l'eau bouillante ; ensuite on évapore à siccité le reste de la liqueur, on ajoute au résidu le précipité bien lavé, on reprend le tout par environ 12 fois son poids d'eau bouillante, et l'on filtre la liqueur.

Il est indispensable que le perchlorure de fer ne contienne aucun excès d'acide. On le vérifie en ajoutant une goutte d'ammoniaque à une portion de la liqueur ; le précipité de peroxyde ne doit plus se redissoudre par l'agitation. Il faut également s'assurer que cette solution ne donne pas de précipité bleu avec le ferrocyanure de potassium rouge.

Protosulfate de fer.

SO^3,FeO.

42. Ce sel, étant très avide d'oxygène, est employé pour opérer des réductions par voie humide ; il sert à précipiter l'or de ses dissolutions et à découvrir l'acide nitrique.

On le prépare aisément en dissolvant à chaud de petits cl[illegible]n exempts de rouille dans l'acide sulfurique [illegible]au. Quand le dégagement d'hydrogène a cessé,

on filtre la liqueur, on l'aiguise de quelques gouttes d'acide sulfurique, et on la laisse ensuite cristalliser par refroidissement.

Dans la préparation de l'hydrogène sulfuré par le protosulfure de fer et l'acide sulfurique, on obtient également une dissolution de sulfate de protoxyde de fer qu'il suffit de faire cristalliser.

Pour l'usage on dissout 1 partie de ce sel dans 10 parties d'eau, et l'on conserve la solution dans des flacons parfaitement bouchés.

On emploie pour la recherche des cyanures une solution ferroso-ferrique, contenant à la fois du protoxyde et du peroxyde de fer. Ce réactif se prépare, au moment même de l'expérience, par le mélange du sulfate de protoxyde avec une petite quantité de perchlorure de fer.

Acétate de soude.

$C^4H^3O^3,NaO$.

43. On se sert de la solution de ce sel pour substituer l'acide acétique aux acides minéraux libres contenus dans une liqueur. Lorsqu'on ajoute de l'acétate de soude à une solution renfermant de l'acide sulfurique, nitrique ou chlorhydrique, il se fait du sulfate, du nitrate ou du chlorure de sodium, et l'acide acétique devient libre.

L'acétate de soude est employé pour découvrir les phosphates, ainsi que pour précipiter par l'hydrogène sulfuré le zinc et le fer de leurs dissolutions. Le sel du commerce est d'une pureté suffisante ; on le dissout dans 10 fois son poids d'eau.

Acétate de plomb neutre.

$C^4H^3O^3,PbO$.

44. Ce réactif est employé pour la recherche de plusieurs acides, et notamment des acides chromique, phosphorique et malique, avec lesquels il donne des précipités caractéristiques. Il sert en outre à découvrir les plus faibles traces d'hydrogène sulfuré. Il se trouve dans le commerce ; on en dissout 1 partie dans 10 parties d'eau.

On peut fréquemment remplacer l'acétate par le *nitrate de plomb.*

Le *sous-acétate de plomb*, $C^4H^3O^3,3PbO$, sert quelquefois pour l'extraction des matières végétales. Sa dissolution aqueuse doit bleuir le papier rouge de tournesol et former un précipité épais avec une solution de gomme arabique.

Chromate de potasse.

CrO^3,KO.

45. Ce sel donne avec plusieurs solutions métalliques des précipités colorés très caractéristiques ; il sert particulièrement à reconnaître le plomb.

Le chromate de potasse neutre du commerce contient quelquefois du sulfate de potasse ; aussi est-il préférable de se procurer du bichromate qui est très pur : on dissout dans l'eau 100 parties de ce dernier sel, on y ajoute 47 parties de carbonate de potasse sec, et l'on évapore à cristallisation la dissolution devenue jaune. Pour l'usage on dissout 1 partie de chromate neutre dans 10 parties d'eau.

Chromate de strontiane.

CrO^3,SrO.

46. On emploie ce réactif en solution pour distinguer la baryte de la strontiane.

On le prépare en précipitant une solution de nitrate de strontiane par du chromate de potasse. Le précipité, bien lavé, est introduit dans un flacon où on l'abandonne en contact avec de l'eau distillée.

Iodure de potassium.

KJ.

47. Ce réactif produit dans plusieurs solutions métalliques des précipités d'une couleur caractéristique. Il donne de bonnes indications avec les sels de plomb et de mercure. Il se trouve dans le commerce. Pour l'usage on en dissout 1 partie dans 10 parties d'eau.

Sulfate de magnésie.

SO^3,MgO.

48. La solution de ce sel sert presque exclusivement pour la recherche et la détermination de l'acide phosphorique. On l'emploie aussi pour reconnaître si le sulfhydrate d'ammoniaque est saturé d'hydrogène sulfuré.

On dissout le sel du commerce dans 10 parties d'eau.

Le *chlorure de magnésium*, MgCl, est substitué au sulfate lorsqu'il faut éviter d'introduire de l'acide sulfurique dans une liqueur. On le prépare en saturant l'acide chlorhydrique par le carbonate de magnésie du commerce (magnésie blanche).

Sulfate de cuivre.

SO^3,CuO.

49. Ce sel est un réactif très sensible et caractéristique des ferrocyanures. Mélangé avec du protosulfate de fer, il est employé pour la recherche des iodures. Additionné

d'un excès de potasse caustique, il sert à reconnaître si une liqueur contient des corps réducteurs, tels que l'acide arsénieux, le sucre, etc., qui donnent lieu à un précipité rouge de protoxyde de cuivre.

On peut employer le sulfate de cuivre du commerce purifié par cristallisation, ou celui que l'on obtient comme résidu dans la préparation de l'acide sulfureux par l'acide sulfurique et le cuivre métallique ; il suffit de dissoudre ce sel dans 10 fois son poids d'eau.

On se sert d'une solution de sulfate de cuivre ammoniacal pour les réactions des arsénites et des arséniates. On la prépare en ajoutant de l'ammoniaque goutte à goutte à la solution du sulfate de cuivre, jusqu'à ce que le précipité se soit redissous.

Nitrate d'argent.

NO^5,AgO.

50. La solution aqueuse de ce sel est un des réactifs les plus importants et les plus fréquemment employés. Avec les chlorures, les bromures, les iodures, il donne des précipités entièrement insolubles dans les liqueurs acides ; avec les phosphates, les arsénites, les arséniates, les borates, les chromates, les précipités sont au contraire solubles dans les acides dilués et souvent d'une couleur caractéristique.

Le nitrate d'argent du commerce est entièrement pur ; on se sert ordinairement d'une solution contenant 5 pour 100 de sel.

On peut soi-même préparer ce réactif par le procédé suivant. On dissout une pièce de 2 francs dans l'acide

nitrique, puis on évapore la solution à siccité dans une capsule de porcelaine; on calcine le résidu en ayant soin de le remuer constamment et de ne pas trop élever la température. De temps en temps on détache une parcelle de la matière, on la dissout dans l'eau, et l'on sursature par l'ammoniaque le liquide filtré; la calcination est terminée quand l'ammoniaque ne colore plus la liqueur en bleu, ce qui indique la décomposition complète du nitrate de cuivre. On reprend alors le résidu par 150 à 200 centimètres cubes d'eau, pour dissoudre le nitrate d'argent, et l'on filtre la solution.

Au lieu de calciner le résidu de l'évaporation de la solution nitrique, on peut immédiatement le dissoudre dans l'eau, précipiter environ le cinquième de la liqueur par un léger excès de potasse, laver avec soin à l'eau bouillante le mélange des oxydes d'argent et de cuivre ainsi précipités; puis, quand les eaux de lavage n'ont plus de réaction alcaline et qu'elles ne laissent plus de résidu par l'évaporation, introduire ces oxydes dans le reste de la solution et chauffer le mélange pendant quelque temps. L'oxyde d'argent déplace et précipite ainsi tout l'oxyde de cuivre, et il suffit de filtrer la liqueur pour avoir une solution de nitrate d'argent tout à fait pure.

On s'assure de la pureté de ce sel en précipitant la solution par un excès d'acide chlorhydrique; la liqueur filtrée ne doit laisser aucun résidu par l'évaporation.

Protonitrate de mercure.

NO^5,Hg^2O.

51. Ce sel détermine des réactions analogues à celles

du nitrate d'argent avec les solutions des chlorures, des bromures et des iodures ; il précipite un grand nombre d'acides, et sert particulièrement à découvrir l'acide formique.

On le prépare en mettant dans une capsule poids égaux de mercure et d'acide nitrique pur ; on abandonne le mercure à lui-même pendant vingt-quatre heures, en évitant toute élévation de température. On extrait les cristaux de la liqueur, on les dissout dans de l'eau aiguisée d'acide nitrique, et l'on filtre la solution, que l'on conserve dans un flacon contenant une petite quantité de mercure métallique.

Bichlorure de mercure.

$HgCl$.

52. La solution de ce sel donne, avec plusieurs acides, des précipités colorés d'une manière caractéristique ; il accuse la présence de certains corps oxydables en donnant lieu à un précipité de protochlorure de mercure. C'est un réactif important pour les iodures et pour les sels d'étain au minimum.

Le sublimé corrosif du commerce est très pur ; il suffit de le dissoudre dans 16 fois son poids d'eau.

Protochlorure d'étain.

$SnCl$.

53. Ce sel, ayant une grande tendance à se transformer en bichlorure, sert à déterminer si une solution contient des corps réductibles. On l'emploie particulièrement pour la recherche de l'or et du mercure.

Pour le préparer, on dissout à chaud de l'étain dans

de l'acide chlorhydrique concentré, en ayant soin que le métal soit toujours en excès par rapport à l'acide. Lorsque le dégagement d'hydrogène a cessé, on étend la liqueur de 4 fois son volume d'eau, on y ajoute une petite quantité d'acide chlorhydrique, et l'on filtre.

Le protochlorure d'étain étant très altérable, il est nécessaire de le conserver dans un flacon parfaitement bouché et contenant quelques grains d'étain métallique.

Chlorure d'or.

$AuCl^3$.

54. Ce composé, se réduisant avec une extrême facilité, transforme en général tous les sels au minimum en sels au maximum ; cette oxydation se traduit par la formation d'un précipité, noir ou pourpre, d'or métallique. On l'emploie particulièrement comme réactif des sels d'étain au minimum avec lesquels il donne le pourpre de Cassius.

On prépare le chlorure d'or en dissolvant dans un excès d'eau régale de l'or provenant de vieux bijoux. La dissolution est évaporée à siccité au bain-marie, et le résidu, repris par l'eau, est mélangé avec une solution de protosulfate de fer : tout l'or se précipite ainsi sous la forme d'une poudre noire. On le lave avec soin par décantation, puis on le dissout de nouveau dans l'eau régale ; on évapore enfin cette solution à sec, et l'on reprend le résidu par 30 fois son poids d'eau.

Bichlorure de platine.

$PtCl^2$.

55. C'est le réactif par excellence des sels ammoniacaux, et surtout des sels de potasse. Il forme, avec l'am-

moniaque et la potasse, des chloroplatinates très pe solubles dans l'eau, et sert à distinguer ces bases de l soude.

Pour préparer le bichlorure de platine, on dissout, une douce chaleur, du platine dans l'eau régale, et l'o y ajoute de temps à autre de l'acide nitrique, jusqu'à (que le métal ait complétement disparu. On évapore en suite la solution au bain-marie, après y avoir ajouté u peu d'acide chlorhydrique, et l'on reprend le résidu p 10 fois son poids d'eau.

Chlorure de palladium.

PdCl.

56. La solution de ce corps est un excellent réactif d iodures; on l'emploie surtout pour séparer l'iode d chlore et du brome.

Le chlorure de palladium se prépare de la même m nière que le bichlorure de platine. On peut le remplac par le chlorure double de sodium et de palladium (chlor palladite de soude), que l'on obtient en ajoutant 6 pa ties de chlorure de sodium à la solution de 5 parties (palladium dans l'eau régale; on évapore à siccité a bain-marie, et l'on dissout le sel dans 12 fois son poi d'eau.

Antimoniate de potasse.

SbO^5,KO.

57. L'acide antimonique formant avec la soude u composé très peu soluble, on peut se servir de l'antim niate de potasse pour précipiter la soude de ses solution

Voici comment on prépare ce réactif. On fait un m

lange de 4 parties d'antimoine métallique du commerce et de 9 parties de nitrate de potasse; on le projette par petites portions dans un creuset incandescent, et on le chauffe pendant quelque temps. On épuise par l'eau la masse refroidie, et on la mêle avec la moitié de son poids de carbonate de potasse sec; ce mélange, introduit dans un creuset, est ensuite chauffé au rouge blanc pendant environ une demi-heure. Le produit ainsi obtenu est conservé dans un flacon. Pour l'usage, on fait digérer, à une douce chaleur, 1 partie du produit pulvérisé avec 20 parties d'eau, et, lorsque la liqueur est tout à fait refroidie, on la filtre.

Molybdate d'ammoniaque.

58. Ce corps est employé comme réactif de l'acide phosphorique; il permet de découvrir les plus faibles traces d'un phosphate.

On le prépare en grillant le sulfure de molybdène naturel, tant qu'il se dégage de l'acide sulfureux, et jusqu'à ce que la masse soit transformée en acide molybdique d'une manière à peu près complète. Cet acide, jaune à chaud, devient blanc par le refroidissement. On met alors le produit en digestion avec de l'ammoniaque caustique, puis on filtre la liqueur.

Avant de faire usage de cette solution, il faut la mélanger avec un excès d'acide chlorhydrique, de manière à redissoudre le précipité qui prend d'abord naissance, et la porter à l'ébullition. Elle doit alors rester incolore; on ne pourrait guère l'employer si elle se colorait en

jaune, car cette teinte serait l'indice d'un mélange d'
phosphorique.

Lames de zinc, de fer, de cuivre.

59. On se sert d'une lame de zinc pour précipit
leurs dissolutions l'étain et l'antimoine à l'état m
lique.

Le fer bien décapé est très utile pour la recherc
cuivre, qu'il précipite à l'état métallique avec une
leur rouge.

Le cuivre sert uniquement à découvrir le mercur
se précipite à sa surface, dans les liqueurs acides
la forme d'une poudre grise, prenant l'éclat méta
par le frottement.

Chlore.

60. Une solution aqueuse et saturée de gaz chlo
employée pour oxyder diverses substances; elle s
outre à découvrir et à mettre en liberté le brome et
dans les solutions des bromures et des iodures. Elle
être conservée dans des flacons bien bouchés et à
de la lumière.

Avant de faire usage de l'eau chlorée, il faut s'as
qu'elle blanchit le papier de tournesol et décol
solution d'indigo.

Le chlore gazeux et sec décompose à chaud un g
nombre de sulfures métalliques qu'il transforme en
rures; ceux-ci sont tantôt volatils sans décompos
comme les chlorures d'étain, d'antimoine et d'ars
tantôt fixes, comme les chlorures alcalins, tantôt dé
posables par la chaleur en chlore et en métal, comm

chlorures d'or et de platine. On utilise, en analyse, ces différentes propriétés des chlorures comme moyen de dosage et de séparation.

On se sert aussi du chlore pour détruire les matières organiques contenues dans une liqueur, lorsqu'elles entravent l'analyse et empêchent certaines réactions de se manifester. Si la quantité des matières organiques est considérable, il est préférable, au lieu d'employer directement le chlore, de projeter à plusieurs reprises de petites quantités de chlorate de potasse dans la liqueur chaude, additionnée d'acide chlorhydrique.

Le *chlorure de chaux* peut, dans plusieurs cas, remplacer l'eau chlorée. Il est aussi employé pour reconnaître l'aniline.

Iode.

61. Une solution aqueuse et saturée d'iode s'emploie pour découvrir l'amidon dans les matières végétales. Une solution d'iode dans l'alcool ou dans l'iodure de potassium peut être utilisée dans la recherche des alcalis végétaux, avec lesquels l'iode donne des composés insolubles dans l'eau.

Empois d'amidon.

62. L'amidon donne lieu, en présence de l'iode libre, à une coloration bleue dont la teinte est si intense, qu'elle peut servir à découvrir les traces les plus faibles de ce corps. L'empois qu'on emploie comme réactif doit avoir une consistance assez claire, presque liquide ; on le prépare en broyant de l'amidon avec de l'eau et faisant bouillir le mélange en l'agitant constamment.

Indigo.

63. La solution de l'indigo bleu dans l'acide sulfurique fumant, étendue de beaucoup d'eau, sert à reconnaître l'acide nitrique libre.

Tannin.

64. Le tannin en dissolution aqueuse s'emploie quelquefois pour découvrir dans une liqueur de très petites quantités d'un sel de fer au maximum.

Succinate d'ammoniaque.

65. On peut employer la solution de ce sel pour séparer le manganèse du fer. On la prépare en saturant par l'ammoniaque l'acide succinique pur et blanc du commerce.

Outre les réactifs qui viennent d'être décrits, il y en a d'autres dont on fait usage pour les essais au chalumeau; il en sera question dans la TROISIÈME PARTIE.

DEUXIÈME PARTIE.

RÉACTIONS.

66. Cette partie est consacrée aux réactions caractéristiques des combinaisons chimiques les plus communes. Elle est divisée ainsi qu'il suit :

I. Caractères des bases. { A. Bases minérales. B. Bases organiques.

II. Caractères des acides. { A. Acides minéraux. B. Acides organiques.

I.

CARACTÈRES DES BASES.

A. *Bases minérales.*

67. On peut diviser les bases minérales, ou les métaux, en cinq groupes :

PREMIER GROUPE. — Métaux dont les solutions acides précipitent par l'hydrogène sulfuré, et dont les sulfures sont solubles dans les sulfures alcalins. Il comprend : l'*or*, le *platine*, l'*étain*, l'*antimoine* et l'*arsenic*.

DEUXIÈME GROUPE. — Métaux dont les solutions acides précipitent par l'hydrogène sulfuré, et dont les sulfures sont insolubles dans les sulfures alcalins. Il comprend : le *plomb*, l'*argent*, le *mercure*, le *cadmium*, le *cuivre* et le *bismuth*.

TROISIÈME GROUPE. — Métaux dont les solutions acides ne précipitent pas par l'hydrogène sulfuré, mais qui précipitent par le sulfhydrate d'ammoniaque. Il comprend : le *nickel*, le *cobalt*, le *fer*, le *manganèse*, le *zinc*, l'*aluminium* et le *chrome*.

QUATRIÈME GROUPE. — Métaux dont les solutions ne précipitent ni par l'hydrogène sulfuré, ni par le sulfhydrate d'ammoniaque, mais qui précipitent par les carbonates alcalins. Il comprend : le *baryum*, le *strontium*, le *calcium* et le *magnésium*.

CINQUIÈME GROUPE. — Métaux dont les solutions ne précipitent ni par les sulfures ni par les carbonates alcalins. Il comprend : le *potassium*, le *sodium* et l'*ammonium*.

PREMIER GROUPE.

Métaux dont les solutions acides précipitent par l'hydrogène sulfuré et dont les sulfures sont solubles dans les sulfures alcalins.

68. **Or.** — L'or est un métal jaune, bien moins fusible que l'argent et le cuivre, d'une densité de 19,5 ; il ne s'oxyde pas par le grillage. L'acide chlorhydrique et l'acide nitrique ne le dissolvent pas ; mais l'eau régale le dissout aisément, et le transforme en trichlorure d'or ($AuCl^3$).

L'oxyde d'or (AuO^3) est une poudre brun noir ; l'hydrate est jaune rougeâtre, de la couleur de l'hydrate ferrique.

La dissolution concentrée de l'or dans l'eau régale possède une couleur rouge jaunâtre qui devient jaune quand on étend d'eau le liquide.

La solution des sels d'or neutres présente une réaction acide.

La *chaleur* rouge décompose aisément tous les sels d'or.

La *potasse* produit dans les solutions concentrées des sels d'or, surtout à chaud, un précipité jaune rougeâtre d'oxyde d'or, peu soluble dans un excès de réactif ; à froid, la potasse ne précipite pas les solutions acides.

L'*ammoniaque* produit dans les solutions concentrées un précipité jaune rougeâtre d'or fulminant (ammoniure d'or).

L'*hydrogène sulfuré* et le *sulfhydrate d'ammoniaque* donnent un précipité noir ou brun foncé de sulfure d'or, soluble dans un excès de sulfhydrate d'ammoniaque.

Le *ferrocyanure de potassium* produit une belle coloration d'un vert-émeraude.

Les sels d'or sont aisément réductibles. Le *protochlorure d'étain* produit un précipité brun rouge ou pourpre (dit pourpre de Cassius). L'*acide oxalique*, le *protosulfate de fer* et le *zinc* métallique, précipitent également de l'or métallique sous la forme d'une poudre brune.

Sont caractéristiques pour les sels d'or : les réactions du protochlorure d'étain, du sulfate de fer et de l'acide oxalique.

69. L'or se trouve dans la nature, soit à l'état natif, soit allié à l'argent, au palladium, au rhodium ou au tellure. Il est le plus souvent disséminé dans d'autres gîtes métallifères, principalement dans le minerai d'argent ou dans les matières terreuses qui les accompagnent. Il se trouve surtout en quantité considérable dans certains terrains d'alluvion du Brésil, du Chili, de la Californie, etc.

La solution de l'or dans l'eau régale (trichlorure d'or) est la combinaison avec laquelle on se procure les autres combinaisons de ce métal.

70. **Platine.** — Le platine est un métal blanc, brillant, ou, en poudre, gris et sans éclat. Il est infusible à la chaleur de nos fourneaux. Sa densité est de 21,5. Il est insoluble dans les acides chlorhydrique, nitrique et sulfurique, même bouillants; mais l'eau régale le dissout aisément en le transformant en bichlorure de platine ($PtCl^2$).

Le bioxyde de platine (PtO^2), à l'état d'hydrate, est d'un brun rougeâtre.

La dissolution du platine dans l'eau régale est d'un rouge foncé; elle donne, par l'évaporation, une masse

brun rouge, déliquescente. Les sels de platine neutres et solubles rougissent le tournesol.

La *chaleur* rouge décompose aisément tous les sels de platine.

La *potasse* et l'*ammoniaque* (ainsi que les sels de potasse et d'ammoniaque) déterminent, dans la solution des sels de platine, surtout en présence de l'acide chlorhydrique, un précipité cristallin de chloroplatinate de potasse ($PtCl^2$, KCl) ou d'ammoniaque ($PtCl^2$,NH^4Cl) d'une belle couleur jaune. Ce précipité est très peu soluble dans l'eau et dans les acides, mais il se dissout à chaud dans un excès de potasse ou d'ammoniaque. Il est presque insoluble dans les liqueurs alcooliques. Le précipité produit par l'ammoniaque donne par la calcination du platine pur.

La *soude* et les sels de soude ne précipitent pas par les sels de platine.

L'*hydrogène sulfuré* produit, dans les solutions acides ou neutres, surtout à chaud, un précipité brun noir de sulfure de platine (PtS^2), soluble dans un grand excès de potasse, ou de sulfure alcalin (surtout persulfuré), insoluble dans les acides nitrique et chlorhydrique, fort soluble dans l'eau régale. La précipitation par l'hydrogène sulfuré est incomplète dans les solutions alcalines.

Le *sulfhydrate d'ammoniaque* produit le même précipité que l'hydrogène sulfuré; le précipité se redissout dans un excès de sulfhydrate d'ammoniaque.

Les sels de platine se réduisent plus difficilement à l'état métallique que les sels d'or. Le *protochlorure d'étain* colore le bichlorure de platine en brun foncé, sans

donner de précipité, le bichlorure de platine passant à l'état de protochlorure (PtCl). L'*acide oxalique* et le *protosulfate de fer* n'agissent pas sur la solution du bichlorure de platine, mais le *zinc* y produit un précipité de platine métallique.

Sont caractéristiques pour les sels de platine : les réactions de la potasse et de l'ammoniaque en présence de l'acide chlorhydrique (ou, ce qui revient au même, les réactions du chlorure de potassium ou d'ammonium).

71. Le platine n'a été trouvé jusqu'à présent qu'à l'état d'alliage avec l'osmium, le rhodium, le palladium, l'iridium et le fer, dans des sables ou des terrains d'alluvion. On l'y rencontre ordinairement en paillettes ou en grains irréguliers, le plus souvent aplatis. On le tire généralement de la Sibérie et de la république de Colombie.

On prépare les combinaisons platiniques à l'aide de la dissolution du métal dans l'eau régale.

72. **Étain.** — L'étain est un métal blanc et mou, fusible à 230 degrés, et d'une densité de 7,3. Il s'oxyde par le grillage. L'acide chlorhydrique le dissout à chaud, avec dégagement de gaz hydrogène, en produisant du protochlorure; l'acide nitrique le convertit en bioxyde sans le dissoudre; l'eau régale le dissout aisément en le transformant en bichlorure; l'acide sulfurique concentré et bouillant le transforme en sulfate de bioxyde, avec dégagement de gaz sulfureux et de soufre.

L'oxyde stanneux, ou protoxyde d'étain (SnO), est une poudre noire ou brun noir; l'hydrate est blanc. La calci-

nation le convertit en oxyde stannique ou bioxyde d'étain (SnO^2) blanc, insoluble dans les acides.

La solution des sels d'étain est incolore. Les sels neutres rougissent le tournesol.

Les sels d'étain se décomposent à la *chaleur* rouge.

Au *chalumeau*, sur le charbon, dans la flamme intérieure, avec du carbonate de soude et un peu de borax, ou avec un mélange de carbonate de soude et de cyanure de potassium, ils donnent des globules métalliques d'étain, sans que le charbon se recouvre d'aucun enduit. Cette réaction est caractéristique.

73. **Sels d'étain au minimum** ou de **protoxyde.**

La *potasse* donne un précipité blanc d'hydrate de protoxyde, soluble dans un excès de potasse. Si l'on fait bouillir cette solution, il se produit un précipité noir ou noir brunâtre d'étain métallique, quelquefois cristallin, le protoxyde passant à l'état de bioxyde ou acide stannique qui reste en dissolution : $2SnO = SnO^2 + Sn$.

L'*ammoniaque* et les *carbonates alcalins* précipitent également en blanc, mais le précipité ne se redissout pas dans un excès de réactif.

L'*hydrogène sulfuré* produit dans les solutions neutres ou acides un précipité brun foncé de protosulfure (SnS), soluble dans la potasse, dans les sulfures alcalins (surtout persulfurés), ainsi que dans l'acide chlorhydrique bouillant; l'acide nitrique bouillant convertit ce précipité en bioxyde d'étain insoluble.

Le *sulfhydrate d'ammoniaque* donne le même précipité brun de protosulfure (SnS), peu soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque incolore et pur, mais très soluble

dans ce réactif lorsqu'il est jaune, c'est-à-dire chargé de soufre ; l'acide chlorhydrique précipite de la solution du bisulfure d'étain jaune (SnS^2) mêlé de soufre.

Au contact de l'air, les sels d'étain au minimum absorbent l'*oxygène* et se transforment peu à peu en sels au maximum. C'est aussi en vertu d'une semblable fixation d'oxygène qu'ils réduisent les *sels de cuivre*, *de fer* et *de mercure*, et qu'ils les transforment en sels au minimum ; les sels de mercure peuvent même être réduits à l'état métallique. Avec les dissolutions d'*or*, les sels d'étain au minimum donnent également de l'or métallique (pourpre de Cassius).

Lorsqu'on place une lame de *zinc* dans la solution d'un sel d'étain au minimum, il s'y dépose promptement une masse grise et spongieuse d'étain métallique.

La réaction avec les sels d'or est caractéristique pour les sels de protoxyde d'étain.

74. **Sels d'étain au maximum** ou de **bioxyde**.

La *potasse*, l'*ammoniaque* et les *carbonates alcalins* déterminent, dans la solution de ces sels, un précipité gélatineux d'hydrate de bioxyde, fort soluble dans un excès de potasse, moins soluble dans l'ammoniaque, et encore moins soluble dans les carbonates alcalins; le précipité se dissout aussi fort aisément dans les acides. Une fois calciné, il ne se redissout plus ni dans les alcalis ni dans les acides ; il présente alors les mêmes caractères que le bioxyde que l'on obtient en oxydant l'étain métallique par l'acide nitrique. Pour le rendre soluble, il faut le faire fondre avec un carbonate alcalin.

L'*hydrogène sulfuré* produit dans les solutions neutres

ou acides des sels d'étain au maximum, surtout à chaud, un précipité jaune de bisulfure ; il ne précipite pas les solutions alcalines. Le bisulfure d'étain se dissout difficilement dans l'ammoniaque caustique ou carbonatée, mais il se dissout aisément dans la potasse caustique et dans les sulfures alcalins, ainsi que dans l'acide chlorhydrique concentré et bouillant ; l'acide nitrique le convertit en bioxyde d'étain insoluble.

Le *sulfhydrate d'ammoniaque* précipite du bisulfure jaune, aisément soluble dans un excès de réactif.

Le *zinc* se comporte avec les solutions d'étain au maximum, exemptes d'acide nitrique, comme avec les solutions des sels au minimum. Dans le cas où les solutions de bioxyde renferment de l'acide nitrique, il se dépose sur le zinc de l'hydrate blanc, ou un mélange grisâtre d'hydrate et de métal.

La réaction avec le sulfure d'hydrogène est caractéristique pour les sels d'étain au maximum.

75. Le minerai d'où l'on extrait l'étain est la *cassitérite*, ou bioxyde d'étain ; il se rencontre en masses ordinairement brunes et cristallisées, dans les terrains de cristallisation. Les mines d'étain de Cornouailles, en Angleterre, sont surtout renommées.

Parmi les combinaisons artificielles, le *sel d'étain*, ou protochlorure, a surtout de l'importance, par son emploi dans les fabriques d'indiennes, comme mordant. Moins altérable que la plupart des autres métaux par l'air et les différents liquides, l'étain métallique sert à confectionner une foule d'ustensiles pour l'usage domestique. Il entre dans la composition de plusieurs alliages :

la soudure des plombiers est composée de 1 partie d'étain et 2 parties de plomb; la soudure pour le fer-blanc renferme 1 partie d'étain pour 7 parties de plomb.

76. **Antimoine.** — L'antimoine est un métal blanc bleuâtre, d'une texture feuilletée, cassant et aisé à réduire en poudre; il fond à 432 degrés et présente une densité de 6,7. Lorsqu'on le grille à l'air, il répand des fumées d'oxyde d'antimoine qui se déposent sur les corps à l'état d'aiguilles brillantes. L'acide chlorhydrique bouillant ne l'attaque pas; l'acide nitrique l'oxyde aisément, mais sans le dissoudre; l'eau régale le dissout aisément à chaud.

L'oxyde d'antimoine (SbO^3) est blanc, insoluble dans l'acide nitrique, mais soluble dans les acides chlorhydrique et tartrique; il déplace l'acide carbonique quand on le fait fondre avec les carbonates alcalins. Il se dissout à chaud dans le bitartrate de potasse, et la solution donne, par la concentration, des cristaux d'émétique (tartrate d'antimoine et de potasse).

Les sels d'antimoine donnent des solutions incolores; ils sont vomitifs et vénéneux. Les sels neutres rougissent le tournesol. Lorsqu'on ajoute beaucoup d'eau à leur solution concentrée, elle précipite un sous-sel blanc, soluble dans l'acide tartrique. Cette solubilité distingue les sels d'antimoine des sels de bismuth.

La *chaleur* rouge décompose les sels d'antimoine en partie; toutefois le chlorure et le bromure sont volatils sans décomposition.

Au *chalumeau*, sur le charbon, dans la flamme inté-

rieure, avec du carbonate de soude ou du cyanure de potassium, les sels d'antimoine donnent des grains cassants d'antimoine métallique, en même temps qu'il se développe des vapeurs blanches d'oxyde, même après qu'on a retiré l'essai du feu ; une partie de ces vapeurs se dépose sur le charbon sous forme d'enduit blanc ou d'aiguilles déliées.

La *potasse*, l'*ammoniaque* et les *carbonates alcalins* produisent dans la solution des sels d'antimoine simples un précipité blanc, volumineux, fort soluble dans la potasse, insoluble dans l'ammoniaque, soluble à chaud dans les carbonates alcalins.

L'*hydrogène sulfuré* précipite fort incomplétement les sels d'antimoine neutres ou alcalins ; mais il les précipite entièrement, dans les solutions acides, sous la forme de sulfure d'antimoine (SbS^3), de couleur orangée, aisément soluble dans la potasse et dans les sulfures alcalins, surtout persulfurés. Ce précipité se dissout également dans l'acide chlorhydrique concentré et bouillant, avec dégagement d'hydrogène sulfuré.

Une lame de *zinc* précipite l'antimoine de ses dissolutions sous la forme d'une poudre noire.

Lorsqu'on dégage du gaz hydrogène avec du *zinc* et de l'*acide sulfurique*, au sein d'un liquide renfermant de l'antimoine, il se produit en même temps de l'hydrogène antimonié qui brûle avec une flamme bleuâtre, en répandant des fumées blanches d'oxyde antimonique. Si l'on fait cette opération dans un *appareil de Marsh* (269), on obtient des taches et un anneau métalliques qui présentent les caractères suivants :

Les taches sont noires, mates et sans éclat. Si l'on évapore par-dessus de l'*acide nitrique*, et qu'on reprenne par l'eau, on obtient un résidu blanc d'oxyde d'antimoine, et la liqueur ne précipite pas par le *nitrate d'argent ;* si l'on évapore par-dessus quelques gouttes de *sulfhydrate d'ammoniaque*, elles se transforment en un sulfure orangé, lequel, sous l'influence d'une très douce chaleur, disparaît promptement après l'addition d'une goutte d'acide chlorhydrique ; si l'on met les taches en contact avec une dissolution d'*hypochlorite de soude* (chlorure de soude obtenu en faisant passer du chlore dans une solution de carbonate se soude), elles ne s'altèrent pas.

L'anneau métallique est brillant comme de l'argent. Lorsqu'on le chauffe à la lampe dans un courant d'hydrogène, on ne peut pas le déplacer comme l'anneau d'arsenic. Lorsqu'on *grille* l'anneau d'antimoine, il s'oxyde en répandant des vapeurs sans odeur ; avec l'*acide nitrique* il se comporte comme les taches. Si l'on chauffe à la lampe l'anneau pendant qu'on y fait passer du gaz *hydrogène sulfuré* sec, le métal se convertit en un sulfure plus ou moins orangé, et même presque noir quand il est en quantité un peu forte. Ce sulfure est insoluble dans l'ammoniaque caustique ; mais si l'on y fait passer à froid du *gaz chlorhydrique* sec, il disparaît très promptement, le sulfure d'antimoine se transformant ainsi en un chlorure volatil ($SbCl^3$), qui, recueilli dans l'eau, donne ensuite par le sulfure d'hydrogène le précipité orangé, caractéristique pour l'antimoine.

Sont caractéristiques pour les sels d'antimoine : la réaction avec l'hydrogène sulfuré, la décomposition des

sels neutres par l'eau, et la solubilité, dans l'acide tartrique, du précipité produit par l'eau.

77. Parmi les composés naturels de l'antimoine, la *stibine* ou *antimoine sulfuré* est le seul qui soit assez abondant pour servir à l'extraction de ce métal; il se présente en aiguilles, plus ou moins volumineuses, d'un gris de plomb, fusibles à la simple flamme d'une bougie, et constitue des filons dans le granite ou dans les roches qui s'y rattachent. Nous en avons en France dans l'Ardèche, le Gard, la Lozère, etc. Le sulfure d'antimoine se trouve quelquefois combiné avec d'autres sulfures, par exemple, dans l'*argent noir* et l'*argent rouge*, dans le *cuivre gris* (sulfure d'antimoine, de plomb et de cuivre, etc.). L'arsenic remplace quelquefois l'antimoine dans ces combinaisons.

La médecine fait usage de plusieurs combinaisons antimoniales : sous ce rapport, il faut surtout nommer l'*émétique*, tartrate de potasse et d'antimoine, et le *kermès*, combinaison d'oxyde et de sulfure d'antimoine. Le *beurre d'antimoine* ou chlorure d'antimoine, est un caustique très violent dont les médecins se servent pour cautériser certaines plaies; on l'emploie également dans les arts, pour bronzer les métaux, notamment le fer. La *poudre d'Algaroth*, combinaison d'oxyde et de chlorure d'antimoine, a été longtemps employée comme médicament purgatif et émétique.

L'antimoine métallique entre dans la composition de plusieurs alliages : il sert à durcir l'étain qu'on veut convertir en couverts, ou le plomb avec lequel on fabrique les caractères d'imprimerie.

78. **Arsenic.** — L'arsenic métallique est noir ou d'un gris d'acier, cassant, aisé à réduire en poudre, d'une densité de 5,8. En vase clos, il se sublime par la chaleur, sans fondre, en croûtes cristallines; grillé à l'air, il exhale des vapeurs blanches d'acide arsénieux en répandant une odeur alliacée. Il ne se dissout pas dans l'acide chlorhydrique; mais l'acide nitrique le dissout en le transformant, suivant son état de concentration, en acide arsénieux (AsO^3) ou en acide arsénique (AsO^5).

Dans plusieurs combinaisons (par exemple, dans l'émétique), ces deux acides peuvent remplacer l'oxyde d'antimoine et jouer le rôle de base.

Lorsqu'on dégage du gaz hydrogène avec du *zinc* et de l'*acide sulfurique*, au sein d'un liquide arsenical, il se développe en même temps de l'hydrogène arsénié qui est aisément décomposé par la chaleur en hydrogène et en arsenic métallique. Lorsqu'on fait cette réaction dans l'*appareil de Marsh*, l'arsenic se dépose sous forme de taches noires sur les corps froids qu'on tient contre la flamme de l'hydrogène arsénié en combustion ; de même, il se dépose à l'état d'un anneau métallique, si l'on décompose l'hydrogène arsénié, en lui faisant traverser un tube de verre, chauffé au rouge [1].

Les taches et l'anneau d'arsenic diffèrent par leurs caractères de ceux qu'on obtient avec l'antimoine.

Les taches d'arsenic sont d'un noir brunâtre, très brillantes; si l'on évapore par-dessus quelques gouttes d'*acide nitrique*, et qu'on reprenne par l'eau, on obtient

[1] Voyez l'appareil de Marsh dans la QUATRIÈME PARTIE, *Recherche de l'arsenic dans les cas d'empoisonnement.*

une solution qui précipite par le *nitrate d'argent* en rouge brun ; si l'on évapore par-dessus quelques gouttes de *sulfhydrate d'ammoniaque*, elles se transforment en un sulfure jaune, soluble dans l'ammoniaque, et qui ne disparaît pas sous l'influence d'une douce chaleur, après l'addition d'une goutte d'acide chlorhydrique ; si l'on met les taches en contact avec une dissolution d'*hypochlorite de soude*, elles disparaissent instantanément.

L'anneau d'arsenic est plus foncé et d'un blanc moins argentin que l'anneau d'antimoine. Lorsqu'on le chauffe à la lampe, dans un courant de gaz hydrogène ou carbonique, on peut le déplacer aisément d'un point du tube à l'autre. Lorsqu'on *grille* l'anneau d'arsenic, après avoir coupé la partie du tube où il est déposé, il s'oxyde en répandant une odeur alliacée ; l'acide arsénieux se dépose, à une petite distance de la partie chauffée du tube, sous la forme d'un enduit cristallin. Avec l'*acide nitrique*, l'anneau se comporte comme les taches. Si l'on chauffe l'anneau à la lampe, pendant qu'on y fait passer du gaz *hydrogène sulfuré* sec, le métal se convertit en un sulfure jaune, beaucoup plus volatil que le sulfure d'antimoine, et entièrement soluble dans l'ammoniaque ; si l'on fait passer à froid du *gaz chlorhydrique* sec, sur ce sulfure d'arsenic, celui ci reste entièrement intact

La manière dont les combinaisons arsenicales se comportent au chalumeau est caractéristique pour ces composés.

79. L'arsenic se rencontre dans la nature sous plusieurs formes.

L'*arsenic natif* se présente en masses noires, d'un éclat

métallique, qui accompagnent l'argent sulfuré, l'argent rouge, le cobalt gris et le nickel arsenical.

Le *réalgar* ou *arsenic sulfuré rouge* (AsS^2) se trouve en beaux cristaux rouges, particulièrement en Transylvanie et dans le Hartz.

L'*orpiment* ou *arsenic sulfuré jaune* (AsS^3) forme des masses jaunes cristallines et fibreuses, dans certaines mines de Hongrie et de Saxe.

La *pharmacolite* ou *chaux arséniatée* ($AsO^5,2CaO,HO + 5aq$) se rencontre en houppes blanches et soyeuses, dans le Hartz et en Bohême, et provient de la composition d'autres mines arsenicales.

Le *mispickel* ou *fer arsenical* est une combinaison d'arsenic, de soufre et de fer (AsSFe) qu'on rencontre, en cristaux grisâtres, d'un éclat métallique, dans les mines d'étain et de cuivre.

Le *fer arséniaté* est un arséniate de fer hydraté qu'on trouve en cristaux verts et brillants dans les filons d'étain de Cornouailles.

L'*arsénio-sidérite* est un arséniate hydraté à base de fer et de chaux qu'on rencontre en masses concrétionnées fibreuses, couleur d'ocre, dans le gîte de manganèse de la Romanèche, près de Mâcon.

Le *cobalt arsenical* ($AsCo^2$) est un minéral d'un gris d'acier, ayant l'éclat métallique, et souvent cristallisé en cubes; il constitue généralement des filons dans les terrains anciens et dans les terrains de transition à Sainte-Marie-aux-Mines, à Allemont, à Schnéeberg en Saxe, etc. Le *cobalt gris* est un arsénio-sulfure de cobalt ($AsCo^2S^2$) qui ressemble beaucoup au minéral précédent.

Le *nickel arsenical* ou *kupfernickel* ($AsNi^2$) se rencontre en masses amorphes, d'un rouge cuivreux, en Saxe, à Allemont, en Dauphiné, en Cornouailles, etc.

Le *plomb arséniaté* ($3[AsO^5,3PbO]+PbCl$) forme des cristaux jaune-verdâtre, semblables au plomb phosphaté; il renferme ordinairement un peu d'acide phosphorique.

Dans les laboratoires de chimie, on emploie, en général, l'acide arsénieux pour la préparation des différentes combinaisons arsenicales. Le *vert de Schweinfurt*, dont on fait usage en peinture, est une combinaison d'arsénite et d'acétate de cuivre.

DEUXIÈME GROUPE.

Métaux dont les solutions acides précipitent par l'hydrogène sulfuré et dont les sulfures sont insolubles dans les sulfures alcalins.

80. **Plomb.** — Le plomb est un métal gris, très mou, fusible à 325 degrés, d'une densité de 11,4. L'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique concentré et bouillant ne l'attaquent presque pas, mais l'acide nitrique l'oxyde et le dissout aisément. Il s'oxyde par le grillage à l'air.

L'oxyde de plomb (PbO) est jaune à l'état de pureté; il devient d'un rouge foncé quand on le calcine, mais il reprend, par le refroidissement, sa couleur jaune. La chaleur rouge le fait fondre. L'hydrate de plomb (PbO,HO) est blanc.

Le bioxyde de plomb (PbO^2) est couleur puce, et se convertit à chaud, par l'acide chlorhydrique, en chlorure, avec dégagement de chlore :

$$PbO^2 + 2HCl = PbCl + Cl + 2HO.$$

Le minium, combinaison de bioxyde et d'oxyde plombiques ($PbO^2,2PbO$) est une poudre rouge, que l'acide nitrique convertit en bioxyde puce, en dissolvant de l'oxyde. Une forte chaleur transforme le bioxyde et le minium en oxyde, avec dégagement d'oxygène.

Les sels de plomb sont incolores (à moins d'être formés par un acide coloré), d'une saveur sucrée et astringente. Les sels neutres solubles rougissent le tournesol.

La plupart des sels de plomb se décomposent à la *chaleur* rouge.

Au *chalumeau*, sur le charbon et avec du carbonate de soude, les sels de plomb donnent des globules métalliques, mous et malléables, en même temps qu'un enduit jaune.

La *potasse* produit, dans les sels de plomb, un précipité blanc d'hydrate de plomb, soluble dans un excès de potasse.

L'*ammoniaque* donne un précipité blanc de sous-sel, insoluble dans un excès d'ammoniaque; toutefois, elle ne précipite pas l'acétate de plomb, le sous-acétate de plomb étant soluble dans l'eau.

Les *carbonates alcalins* donnent un précipité blanc de carbonate de plomb, insoluble dans un excès de carbonate alcalin, mais soluble dans la potasse caustique, surtout à chaud.

L'*hydrogène sulfuré* et le *sulfhydrate d'ammoniaque* produisent un précipité noir de sulfure de plomb (PbS), insoluble dans les acides étendus, les alcalis et les sulfures alcalins. L'acide nitrique concentré et bouillant dissout ce précipité en le transformant en nitrate de plomb

et en soufre; si l'on maintient l'ébullition, le soufre s'oxyde et passe à l'état d'acide sulfurique qui précipite le nitrate de plomb, nouvellement formé. Lorsqu'on traite par le sulfure d'hydrogène une solution plombique contenant beaucoup d'acide chlorhydrique, il se produit d'abord un précipité semblable à du sulfure d'antimoine, et qui ne devient noir que par l'action d'un grand excès d'hydrogène sulfuré.

L'*acide sulfurique* et les *sulfates solubles* donnent un précipité blanc de sulfate de plomb, peu soluble dans l'acide nitrique dilué, soluble dans l'acide chlorhydrique concentré et bouillant, et fort soluble dans le tartrate d'ammoniaque.

Lorsque les liqueurs sont très étendues et fort acides, la précipitation des sels de plomb par l'acide sulfurique ne se fait pas toujours immédiatement. Dans tous les cas, il convient d'employer un excès d'acide sulfurique, le sulfate de plomb étant beaucoup moins soluble dans l'acide sulfurique que dans l'eau pure. La présence des sels ammoniacaux, surtout du sulfate d'ammoniaque, peut empêcher en partie, et même entièrement, la précipitation des sels de plomb par l'acide sulfurique.

L'*acide chlorhydrique* et les *chlorures solubles* produisent un précipité blanc et cristallin de chlorure de plomb ($PbCl$), insoluble dans l'ammoniaque, soluble dans l'eau bouillante.

L'*iodure de potassium* donne un précipité jaune d'iodure de plomb (PbI).

Le *chromate de potasse* donne un précipité jaune de chromate de plomb (CrO^3,PbO), soluble dans la potasse

caustique, et peu soluble dans l'acide nitrique dilué.

Lorsqu'on place une lame de *zinc* dans la solution d'un sel de plomb, elle le réduit à l'état de paillettes métalliques brillantes (arbre de Saturne).

Sont caractéristiques pour les sels de plomb : les réactions de l'acide sulfurique, de l'hydrogène sulfuré et de l'acide chlorhydrique.

81. Le minerai de plomb le plus important, c'est la *galène* ou plomb sulfuré (PbS) qui fournit la plus grande partie du plomb du commerce ; il forme des masses lamelleuses, d'un gris métallique, très brillant, qui constituent des filons, dans les terrains de transition du Hartz, de l'Erzgebirge, de la Bretagne, etc.

Plus rarement, le plomb se rencontre à l'état de carbonate, de sulfate (*anglésite*), de phosphate, d'arséniate et de chromate.

Comme produits industriels il faut citer : la *litharge* ou *massicot* (oxyde de plomb), le *minium* (combinaison d'oxyde et de bioxyde), la *céruse* (sous-carbonate), le *sel de Saturne* (acétate), le *jaune de chrome* (chromate).

82. **Argent.** — L'argent est un métal blanc, plus fusible que l'or, d'une densité de 10,5 ; il ne s'oxyde point par la calcination ; toutefois, le métal fondu absorbe une certaine quantité d'oxygène qui s'en dégage de nouveau par le refroidissement. L'acide chlorhydrique bouillant l'attaque à peine ; l'acide nitrique l'oxyde et le dissout aisément, avec dégagement de vapeurs rutilantes ; l'acide sulfurique concentré le convertit à chaud en sulfate d'argent, avec dégagement de gaz sulfureux.

L'oxyde d'argent (AgO) est une poudre brune qui noircit à la lumière. On n'en connaît point l'hydrate.

Les sels d'argent donnent des solutions incolores (à moins d'être formés par un acide coloré), d'une saveur métallique, et sans action sur les papiers colorés. Ils noircissent, lorsqu'ils sont exposés à la lumière.

Ils se décomposent, pour la plupart, à la *chaleur* rouge, en laissant de l'argent métallique.

Au *chalumeau*, dans la flamme intérieure, les sels d'argent mêlés avec du carbonate de soude, donnent de petits grains blancs, brillants et malléables, sans qu'il se dépose sur le charbon aucun enduit.

La *potasse* produit dans la solution des sels d'argent un précipité brun clair d'oxyde d'argent.

L'*ammoniaque* donne le même précipité, soluble dans un excès d'ammoniaque. La présence des sels ammoniacaux peut empêcher la formation de ce précipité.

Les *carbonates* alcalins donnent un précipité blanc de carbonate d'argent (CO^2,AgO), soluble dans un excès de carbonate d'ammoniaque.

L'*hydrogène sulfuré* et le *sulfhydrate d'ammoniaque* donnent un précipité noir de sulfure d'argent (AgS).

L'*acide chlorhydrique* et les *chlorures* solubles donnent un précipité blanc, caillebotté, de chlorure d'argent (AgCl), insoluble dans l'acide nitrique, fort soluble dans l'ammoniaque, se colorant à la lumière en violet, et, finalement, en noir ; la solution ammoniacale du chlorure d'argent est de nouveau précipitée par les acides. Le précipité de chlorure d'argent fond à la chaleur rouge en un liquide jaune, qui se solidifie par le refroidissement et prend un aspect corné.

L'*iodure de potassium* produit un précipité blanc jaunâtre d'iodure d'argent (AgI).

Le *chromate de potasse* donne un précipité pourpre foncé de chromate d'argent.

Les solutions des sels d'argent précipitent de l'argent métallique par le contact du *zinc*, du *mercure*, du *cuivre*, ou d'une solution de *protosulfate de fer*.

La réaction de l'acide chlorhydrique est caractéristique pour les sels d'argent.

83. L'argent existe dans la nature, particulièrement en combinaison avec le soufre, l'antimoine et l'arsenic ; on le rencontre, sous cette forme, dans les mines du Hartz, de l'Erzgebirge et de Kongsberg en Norvége.

L'*argent sulfuré* (AgS) est un des minerais d'argent les plus abondants; il se présente le plus souvent en masses amorphes de couleur grise ou noire ; il est quelquefois mélangé de sulfures de cuivre, d'antimoine et de fer.

L'*argent noir* est un sulfure d'argent et d'antimoine (SbS^3,6AgS) en cristaux gris-noirâtre, d'un éclat métallique, et très fragiles.

L'*argent rouge* est un autre sulfure d'argent et d'antimoine, tantôt cristallisé, tantôt en masses amorphes, qui développent une très belle couleur rouge quand on les réduit en poudre.

La *polybasite* est un sulfure d'argent contenant de l'arsenic, de l'antimoine et du cuivre, et fort semblable par l'aspect à l'argent noir.

L'*argent arsenical* renferme de l'argent, de l'arsenic et du fer, avec de petites quantités de soufre ; il se présente en masses grenues gris d'acier.

L'*argent corné* est un chlorure d'argent, que l'on rencontre fréquemment en petits cristaux cubiques disséminés dans des roches ferrugineuses du Pérou et du Chili.

Parmi les composés argentiques, qu'on produit artificiellement, le nitrate est le plus commun. Fondu et coulé en lingots, il sert aux médecins de caustique, sous le nom de *pierre infernale*.

84. **Mercure.** — Le mercure est un métal liquide, d'un blanc d'étain, bouillant à 360 degrés, d'une densité de 13,5. Il ne s'altère pas à l'air à la température ordinaire, mais une longue ébullition à l'air le convertit en oxyde rouge, qui se réduit de nouveau par une chaleur plus élevée. L'acide chlorhydrique n'attaque pas le mercure métallique ; l'acide nitrique dilué le convertit à froid en nitrate au minimum, qu'un excès d'acide nitrique bouillant convertit en nitrate au maximum ; l'acide sulfurique concentré et bouillant le transforme en sulfate au maximum avec dégagement de gaz sulfureux.

L'oxyde au minimum ou protoxyde de mercure (Hg^2O) est noir ; l'oxyde au maximum ou bioxyde de mercure (HgO) est d'un rouge vif, quelquefois orangé.

Les sels de mercure donnent des solutions incolores, d'une saveur métallique, désagréable. Plusieurs sels neutres (par exemple, le nitrate, le sulfate) se décomposent par beaucoup d'eau en donnant des sous-sels insolubles ; leur solution a une réaction acide.

La *chaleur* rouge volatilise ou décompose tous les sels de mercure. Ils donnent un sublimé de mercure métal-

lique, quand on les calcine dans un petit tube avec du carbonate de soude légèrement humecté.

Tous les sels de mercure sont réduits à l'état métallique par l'*acide sulfureux*, le *protochlorure d'étain* et le *cuivre métallique*. Lorsqu'on dépose, sur une lame de cuivre décapé, une goutte d'une solution neutre ou légèrement acide d'un sel de mercure, qu'on lave après quelques instants la partie humectée, et qu'on frotte avec un bout de papier la tache grise qui reste, elle prend l'éclat métallique et la blancheur de l'argent. Si l'on chauffe la tache, elle disparaît par suite de la volatilisation du mercure.

Sont caractéristiques pour les sels de mercure en général : la sublimation du métal par la calcination avec le carbonate de soude, et la tache grise qu'ils produisent sur une lame de cuivre.

85. **Sels de mercure au minimum** ou de **protoxyde**.

La *potasse* et l'*ammoniaque* caustique produisent, dans leur solution, un précipité noir de protoxyde.

Les *carbonates alcalins* donnent un précipité jaune sale, noircissant très rapidement.

L'*hydrogène sulfuré* et le *sulfhydrate d'ammoniaque* donnent un précipité noir de protosulfure (Hg^2S), insoluble dans les sulfures alcalins, mais soluble dans la potasse caustique avec séparation de mercure métallique. L'acide nitrique n'attaque guère le protosulfure de mercure, mais l'eau régale le dissout aisément.

L'*acide chlorhydrique* et les *chlorures* solubles donnent un précipité blanc de protochlorure (Hg^2Cl), qui noircit par l'addition de la potasse ou de l'ammoniaque caus-

tique, en se transformant en protoxyde de mercure. L'acide chlorhydrique ni l'acide nitrique ne dissolvent à froid le protochlorure de mercure, mais si on le fait bouillir pendant quelque temps avec l'un de ces acides, on finit par le dissoudre ; l'acide chlorhydrique donne alors du bichlorure de mercure qui reste dissous, et du mercure métallique; l'acide nitrique donne du bichlorure et du nitrate au maximum. L'eau régale et l'eau chlorée dissolvent aisément le protochlorure de mercure.

L'*iodure de potassium* précipite du protoiodure (Hg^2I) jaune verdâtre.

Le *chromate de potasse* précipite du chromate au minimum, de couleur rouge-brique.

Les sels de mercure au minimum se convertissent en sels au maximum par l'ébullition avec l'acide nitrique.

Sont caractéristiques pour les sels de mercure au minimum : les réactions de la potasse et de l'acide chlorhydrique.

86. **Sels de mercure au maximum** ou de **bioxyde.**

La *potasse*, employée en excès, précipite, dans leur solution, du bioxyde jaune rougeâtre. Si l'on emploie une quantité de potasse insuffisante, le précipité est brun-rouge, et se compose d'un sous-sel de bioxyde. Cette réaction ne se manifeste qu'imparfaitement dans les solutions fort acides. Lorsque la liqueur mercurielle contient en même temps des sels ammoniacaux, le précipité produit par la potasse n'est ni jaune ni rouge-brun, mais il est blanc et se compose alors d'un sel de mercurammonium, c'est-à-dire du sel d'un ammonium dont l'hydrogène est en partie remplacé par du mercure.

L'*ammoniaque caustique* produit, dans la solution du bichlorure de mercure, un précipité blanc de chlorure de dimercurammonium (NH^2Hg^2,Cl = chlorure d'ammonium dont deux atomes d'hydrogène sont remplacés par du mercure); il reste du chlorhydrate d'ammoniaque en dissolution.

Le *carbonate de potasse* ou *de soude* donne un précipité rouge, insoluble dans un excès de précipitant. Le *carbonate d'ammoniaque* se comporte comme l'ammoniaque caustique.

L'*hydrogène sulfuré* précipite du bisulfure (Hg S)noir, insoluble dans les sulfures alcalins, mais se dissolvant à chaud dans la potasse; si l'on n'emploie qu'une très petite quantité de sulfure d'hydrogène, le précipité est d'abord tout à fait blanc, et se compose d'une combinaison du bisulfure de mercure avec le sel de bioxyde employé; une plus grande quantité de sulfure d'hydrogène brunit le précipité, et finit par le convertir entièrement en bisulfure noir.

Le *sulfhydrate d'ammoniaque* se comporte comme le sulfure d'hydrogène.

L'*acide chlorhydrique* ne précipite pas les sels de mercure au maximum.

L'*iodure de potassium* y produit un précipité rouge vermillon de biiodure (HgI), fort soluble dans un excès d'iodure de potassium, ainsi que dans un excès de sel de mercure.

Le *chromate de potasse* donne un beau précipité rouge de chromate de bioxyde.

Le *protochlorure d'étain* étant ajouté en petite quantité

à un sel de mercure au maximum produit d'abord un précipité blanc de protochlorure; si l'on emploie le sel d'étain en excès, le protochlorure de mercure est réduit à son tour, et l'on obtient un précipité gris qui se rassemble en globules métalliques quand on le fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique.

Sont caractéristiques pour les sels de mercure au maximum : les réactions de la potasse et de l'ammoniaque.

87. Le *cinabre* ou mercure sulfuré (HgS) est le seul minerai de mercure ; on le rencontre sous la forme de masses grenues ou fibreuses en filons ou en veines, dans les terrains de schiste micacé ou dans les terrains de transition. Les mines d'Almaden en Espagne sont surtout renommées. On trouve accidentellement dans le cinabre des gouttelettes de *mercure natif*, provenant de la décomposition du minerai.

La médecine fait un usage fréquent de plusieurs préparations mercurielles : le protochlorure de mercure est connu sous le nom de *calomel*, le bichlorure de mercure constitue le *sublimé corrosif*, etc. Le *vermillon* ou bisulfure de mercure est apprécié dans la peinture comme couleur rouge.

88. **Cadmium.** — Le cadmium est un métal d'un blanc d'étain, qui fond avant le rouge et se volatilise à la température du mercure bouillant. Sa densité est de 8,6. Il s'oxyde par le grillage à l'air. Les acides chlorhydrique, sulfurique dilué et acétique le dissolvent avec dégagement d'hydrogène. L'acide nitrique le dissout le plus aisément.

L'oxyde de cadmium (CdO) est une poudre d'un jaune rougeâtre, inaltérable au feu, aisément soluble dans les acides.

Les sels de cadmium donnent des solutions incolores; les sels neutres rougissent le tournesol, et sont décomposés par la *chaleur* rouge.

Au *chalumeau*, dans la flamme intérieure, sur le charbon et avec du carbonate de soude, les sels de cadmium donnent un enduit jaune rougeâtre d'oxyde de cadmium; cet enduit provient de ce que le cadmium se volatilisant au moment même où il se réduit à l'état métallique, se réoxyde au contact de la flamme extérieure.

La *potasse* produit un précipité blanc d'hydrate de cadmium, insoluble dans un excès.

L'*ammoniaque* précipite un sous-sel blanc, qui se dissout dans un excès d'ammoniaque.

Les *carbonates alcalins* fixes et le *carbonate d'ammoniaque* donnent un précipité blanc de carbonate de cadmium (CO^2,CdO), insoluble dans un excès de précipitant.

L'*hydrogène sulfuré* et le *sulfhydrate d'ammoniaque* donnent un précipité de sulfure de cadmium (CdS), d'un jaune vif, insoluble dans un excès de précipitant, dans les acides étendus, dans les alcalis, ainsi que dans le cyanure de potassium. L'acide nitrique concentré et bouillant le décompose et le dissout aisément. Les solutions des sels de cadmium contenant un trop grand excès d'acide, ne sont précipitées par l'hydrogène sulfuré qu'après avoir été étendues d'eau.

Sont caractéristiques pour les sels de cadmium : la réaction de l'hydrogène sulfuré ou du sulfhydrate d'am-

moniaque, et la manière dont ils se comportent au chalumeau.

89. Le *cadmium sulfuré* est le seul minéral de cadmium que l'on connaisse ; il est disséminé en très petits cristaux jaunes ou orangés dans les cavités d'une roche amygdaloïde de Bishopton, dans le comté de Renfrew en Écosse. Certaines blendes ou sulfures de zinc naturels renferment du cadmium. Pour l'usage des laboratoires, on tire le cadmium des *cadmies*, matières déposées dans les cheminées des usines où l'on traite les minerais de zinc.

90. **Cuivre.** — Le cuivre est un métal rouge, fusible à peu près à la même température que l'or, d'une densité de 8,9. Le grillage à l'air le convertit en bioxyde noir. L'acide chlorhydrique bouillant ne l'attaque pas à l'abri de l'air ; l'acide nitrique le dissout aisément ; l'acide sulfurique concentré et bouillant le convertit en sulfate de bioxyde avec dégagement d'acide sulfureux.

L'oxyde cuivrique ou bioxyde de cuivre (CuO) est noir ; son hydrate est bleu. L'oxyde cuivreux ou protoxyde de cuivre (Cu^2O) est rouge ; son hydrate est jaune.

Les sels de bioxyde sont les sels de cuivre ordinaires ; ils donnent des solutions vertes ou bleues. Les sels neutres solubles dans l'eau ont une réaction acide.

Ils se décomposent déjà à une *chaleur* rouge faible, sauf le sulfate qui résiste à une chaleur un peu plus forte.

Au *chalumeau*, sur le charbon, avec du carbonate de soude et dans la flamme intérieure, ils donnent des grains brillants de cuivre métallique, qu'on reconnaît aisément en détachant la masse du charbon et en la broyant avec

un peu d'eau. Avec le borax ou le sel de phosphore, ils donnent, dans la flamme extérieure, des perles vertes ; si on les traite avec du borax, dans la flamme intérieure, on obtient une perle rouge opaque, surtout par l'addition d'un peu d'étain métallique.

La *potasse* donne un précipité bleu clair d'hydrate de cuivre, insoluble dans un excès, et qui noircit par l'ébullition en se transformant en oxyde.

L'*ammoniaque* donne un précipité vert ou bleu verdâtre de sous-sel, qui se redissout aisément dans un excès d'ammoniaque, avec une belle couleur bleu foncé.

Le *carbonate de potasse* ou *de soude* donne un précipité bleu verdâtre de sous-carbonate de cuivre, insoluble dans un excès de réactif, et qui noircit par l'ébullition. Le *carbonate d'ammoniaque* produit le même précipité, mais celui-ci se redissout dans un excès de carbonate d'ammoniaque, avec une couleur bleu foncé, comme dans l'ammoniaque caustique.

L'*hydrogène sulfuré* et le *sulfhydrate d'ammoniaque* donnent, même dans des liqueurs acides, un précipité noir de sulfure de cuivre (CuS), insoluble dans les sulfures de potassium et de sodium ; mais ce précipité est légèrement soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque, et il se dissout entièrement dans le cyanure de potassium L'acide nitrique bouillant le décompose et le dissout également avec facilité. Lorsque les dissolutions cuivriques contiennent un excès d'un acide minéral concentré, elles ne précipitent par l'hydrogène sulfuré qu'après avoir été étendues d'eau.

Le *ferrocyanure de potassium* donne, même dans des

liqueurs fort étendues, un précipité marron de ferrocyanure de cuivre ($2CyFe,4CyCu$), insoluble dans les acides dilués, mais décomposable par la potasse.

Lorsqu'on place une lame de *fer* dans la solution d'un sel de cuivre, un peu acidulée, il s'y forme un dépôt rouge de cuivre métallique.

La présence de certaines *matières organiques* non volatiles peut modifier les réactions précédentes : par exemple, l'addition de l'acide tartrique au sulfate de cuivre l'empêche d'être précipité par la potasse ; cette addition, toutefois, n'empêche pas la précipitation par le ferrocyanure de potassium, ni la coloration bleue par l'ammoniaque. Lorsqu'on fait bouillir une solution de sucre de canne, de raisin, ou de lait, avec du sulfate de cuivre et un peu de potasse, il se produit un précipité jaune d'hydrate de protoxyde de cuivre.

Sont caractéristiques pour les sels de cuivre : leur coloration, les réactions de l'ammoniaque et du ferrocyanure de potassium.

91. Le *cuivre pyriteux* est le principal minerai de cuivre, servant à l'exploitation de ce métal ; c'est une combinaison de sulfure de cuivre et de sulfure de fer (Cu^2S,FeS). Il se rencontre en masses compactes, plus rarement en cristaux, d'un beau jaune de bronze, dans les terrains granitiques où il forme souvent des filons ou des amas puissants.

Le *cuivre sulfuré* ou *cuivre vitreux* (Cu^2S) est une substance métalloïde d'un gris d'acier, qu'on trouve accidentellement dans les gîtes de cuivre pyriteux.

La *malachite* ($CO^2,2CuO + aq$), et l'*azurite* ($2CO^2,3CuO$

+ aq) sont deux sous carbonates de cuivre, l'un vert, l'autre d'un beau bleu.

Parmi les combinaisons de cuivre employées dans les arts ou dans les laboratoires de chimie, nous citerons : le sulfate ou *vitriol bleu*, fréquemment employé dans la teinture ; l'acétate et le sous-acétate, plus connus sous les noms de *verdet* et de *vert de gris*, et qu'on utilise dans la même industrie ; l'oxyde, dont se servent les chimistes pour analyser les matières organiques par la combustion, etc. Le cuivre métallique entre dans la composition de plusieurs alliages importants, tels que le *laiton* ou *cuivre jaune* (cuivre et zinc), le *bronze* (cuivre et étain), etc.

92. **Bismuth.** — Le bismuth est un métal blanc rougeâtre, d'une texture feuilletée, cassant, aisé à réduire en poudre, fusible à 260 degrés. Sa densité est de 9,8. Il s'oxyde par le grillage. L'acide chlorhydrique bouillant ne le dissout que difficilement avec dégagement d'hydrogène ; l'acide nitrique le dissout déjà à froid ; l'acide sulfurique concentré et bouillant le convertit en sulfate de bismuth, avec dégagement de gaz sulfureux.

L'oxyde de bismuth (BiO^3) est jaune, aisément réductible ; l'hydrate est blanc.

Les sels de bismuth donnent des solutions incolores. Les sels neutres (particulièrement le chlorure et le nitrate) se décomposent par l'addition de beaucoup d'eau, en donnant un précipité blanc de sous-sel ; celui-ci est insoluble dans l'acide tartrique, ce qui le distingue du précipité produit par l'eau dans les sels d'antimoine.

Lorsque les solutions de bismuth renferment un grand

excès d'acide libre, l'eau ne les précipite plus ; mais on peut faire paraître le précipité, en neutralisant l'acide libre par du sous-acétate de plomb ; on ne saurait évidemment faire usage de ce dernier réactif dans les cas où la liqueur contiendrait de l'acide sulfurique ou des sulfates, qui produiraient un précipité de sulfate de plomb.

La *chaleur* rouge décompose les sels de bismuth, à part le chlorure et le bromure qu'elle volatilise.

Au *chalumeau*, sur le charbon et avec du carbonate de soude, les sels de bismuth donnent des grains métalliques cassants sous le marteau, en même temps que le charbon se recouvre d'un léger enduit jaune.

La *potasse* et l'*ammoniaque* produisent, dans la solution des sels de bismuth, un précipité blanc d'hydrate ou de sous-sel bismuthique, insoluble dans un excès de précipitant.

Les *carbonates alcalins* donnent un précipité blanc de carbonate de bismuth, insoluble dans un excès de précipitant.

L'*hydrogène sulfuré* et le *sulfhydrate d'ammoniaque* produisent un précipité noir de sulfure de bismuth (BiS^3), insoluble dans les acides étendus, les alcalis, les sulfures alcalins et le cyanure de potassium. L'acide nitrique concentré et bouillant décompose et dissout aisément ce précipité.

Le *chromate de potasse* donne un précipité jaune de chromate de bismuth ; celui-ci est insoluble dans la potasse, et soluble dans l'acide nitrique dilué, ce qui le distingue du chromate de plomb.

Sont caractéristiques pour les sels de bismuth : leur précipitation par l'eau, et l'insolubilité du précipité dans l'acide tartrique.

93. Le bismuth se trouve le plus habituellement dans la nature à l'état de *bismuth natif;* il accompagne ordinairement, sous cette forme, le cobalt arsenical, à Schnéeberg en Saxe, à Bieber dans le Hanau, etc. D'autres fois, on le rencontre en combinaison avec le soufre (*bismuthine*).

On se sert particulièrement du bismuth pour former l'alliage fusible de Darcet (8 bismuth, 5 plomb et 3 étain) qui fond au-dessous de la température de l'eau bouillante, et dont on fait des plaques de sûreté pour les chaudières à vapeur. Le *blanc de fard* est un sous-nitrate de bismuth, qu'on emploie pour faciliter la fusion de quelques émaux, et dans la peinture sur porcelaine.

TROISIÈME GROUPE.

Métaux dont les solutions acides ne précipitent pas par l'hydrogène sulfuré, mais qui précipitent par le sulfhydrate d'ammoniaque.

94. **Nickel.** — Le nickel est un métal blanc, très dur, magnétique, moins fusible que le fer; sa densité est de 8,5. Il s'oxyde lentement par le grillage à l'air. L'acide chlorhydrique le dissout à chaud avec dégagement d'hydrogène ; il en est de même de l'acide sulfurique. L'acide nitrique l'oxyde et le dissout aisément.

L'oxyde de nickel (NiO) est d'un gris foncé, l'hydrate est vert.

Les solutions des sels de nickel sont vertes ; celles des sels neutres rougissent légèrement le tournesol.

Une forte *chaleur* décompose les sels de nickel, surtout au contact de l'air ; le sulfate est le sel le plus stable.

Au *chalumeau*, sur le charbon et avec le carbonate de soude, les sels de nickel donnent une poudre métallique, grise et magnétique. Avec le borax (et non avec le sel de phosphore), dans la flamme intérieure, ils donnent une perle opaque, colorée en gris, par du nickel métallique ; dans la flamme extérieure, on obtient, avec le borax et le sel de phosphore, une perle limpide, jaune foncé, tirant sur le rouge brun, qui se décolore presque entièrement par le refroidissement ; une addition de nitrate ou de carbonate de potasse fait passer la couleur de la perle au bleu ou au pourpre foncé.

La *potasse* produit, dans la solution des sels de nickel, un précipité vert-pomme d'hydrate de nickel, insoluble dans un excès de potasse.

L'*ammoniaque*, ajoutée en petite quantité, donne un léger précipité vert clair de sous-sel, soluble avec une couleur bleue dans un excès d'ammoniaque ; la présence des sels ammoniacaux empêche cette précipitation.

Le *carbonate de potasse* donne un précipité vert-pomme de sous-carbonate de nickel. Le *carbonate d'ammoniaque* donne le même précipité, mais celui-ci se dissout dans un excès de réactif avec une couleur bleu verdâtre.

Le *cyanure de potassium* produit un précipité vert jaunâtre de cyanure de nickel ; un excès de cyanure de potassium dissout aisément le précipité, en se colorant légèrement en jaune, et l'acide chlorhydrique l'en précipite de nouveau ; le précipité se dissout très peu à froid dans un excès de cet acide, mais aisément à chaud.

L'*hydrogène sulfuré* ne précipite pas les solutions acides des sels de nickel, et ne précipite qu'incomplétement, ou pas du tout, les solutions neutres.

Le *sulfhydrate d'ammoniaque* donne un précipité noir de sulfure de nickel ; ce précipité n'étant pas tout à fait insoluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque, contenant de l'ammoniaque libre ou un excès de soufre, la liqueur surnageante est colorée en brun par l'emploi d'un excès de réactif. Le précipité de sulfure de nickel est presque insoluble dans l'acide chlorhydrique dilué, mais l'eau régale le dissout aisément.

Sont caractéristiques pour les sels de nickel : les réactions de l'ammoniaque, du sulfhydrate d'ammoniaque et du cyanure de potassium.

95. Le nickel se trouve dans la nature, principalement en combinaison avec l'arsenic. Nous avons déjà mentionné (79) le *nickel arsenical*. Cette substance accompagne presque partout les arséniures de cobalt, et s'exploite en même temps qu'eux. On en prépare, par la fusion, une matière métallique rougeâtre, appelée *speiss*, qui entre dans le commerce et sert à toutes les préparations de nickel ; elle renferme beaucoup de nickel, d'arsenic et de soufre, avec des traces de cobalt et de cuivre.

Le nickel, allié en petite quantité au laiton, forme le *maillechort*, dont la couleur imite celle de l'argent.

96. **Cobalt**. — Le cobalt est un métal gris, magnétique, moins fusible que le fer, d'une densité de 8,5. Il s'oxyde par le grillage à l'air. L'acide chlorhydrique le dissout lentement avec dégagement d'hydrogène ; l'acide

sulfurique dilué le dissout également ; l'acide nitrique l'oxyde et le dissout aisément.

L'oxyde de cobalt (CoO) est d'un vert olive ; l'hydrate est d'un rose pâle. Il existe aussi un sesquioxyde de cobalt noir (Co^2O^3), brun à l'état hydraté.

Les solutions des sels de cobalt sont cramoisies, ou roses à l'état étendu ; lorsqu'elles renferment un acide libre, elles sont bleues ou vertes, mais l'addition de beaucoup d'eau leur rend la couleur cramoisie. Les sels neutres rougissent le tournesol.

La *chaleur* rouge décompose les sels de cobalt.

Au *chalumeau*, avec le borax (ou avec le sel de phosphore), ils donnent une perle limpide d'un beau bleu, presque noir si l'on emploie trop de sel de cobalt. Avec le carbonate de soude, sur le charbon, ils se comportent comme les sels de nickel.

La *potasse* produit, dans la solution des sels de cobalt, un précipité bleu de sous-sel, qui devient, à l'air, vert ou d'un gris sale ; bouilli, au sein du liquide, le précipité se convertit en hydrate de cobalt d'un rose pâle, souillé ordinairement d'un peu d'oxyde brun. Ces précipités sont insolubles dans la potasse.

L'*ammoniaque* se comporte comme la potasse ; mais le précipité se redissout dans un excès d'ammoniaque avec une couleur brun-rougeâtre ; cette solution brunit davantage au contact de l'air en absorbant de l'oxygène. Lorsque les sels de cobalt sont mêlés de chlorhydrate ou d'un autre sel d'ammoniaque, leur solution n'est pas précipitée par l'ammoniaque.

Le *carbonate de potasse* ou *de soude* donne un précipité

rose de carbonate de cobalt. Le *carbonate d'ammoniaque* produit le même précipité, mais celui-ci se redissout dans un excès de réactif avec une couleur rouge.

Le *cyanure de potassium* produit, dans les dissolutions acides des sels de cobalt, un précipité blanc brunâtre de cyanure de cobalt (CoCy), qui se redissout à chaud dans un excès de réactif, en présence de l'acide cyanhydrique libre, pour former du cobalticyanure de potassium ($Co^2Cy^3 + 3KCy$, combinaison de sesquicyanure de cobalt et de cyanure de potassium) ; la solution de ce cobalticyanure n'est pas précipitée par les acides. Cette réaction permet de distinguer le nickel du cobalt. Lorsqu'à un mélange de ces deux métaux on ajoute du cyanure de potassium en quantité suffisante pour redissoudre le précipité qui se forme d'abord, cette dissolution précipite, par les acides, à la fois du cobalt et du nickel. Ce nouveau précipité est du cobalticyanure de nickel ($Co^2Cy^3 + 3NiCy$, combinaison de sesquicyanure de cobalt et de cyanure de nickel), qui peut d'ailleurs être mélangé de cyanure de nickel, si le nickel prédomine.

L'*hydrogène sulfuré* ne précipite pas les solutions des sels de cobalt, additionnées d'un acide fort, mais il précipite tout le cobalt en présence d'un acétate alcalin.

Le *sulfhydrate d'ammoniaque* précipite du sulfure de cobalt noir, insoluble dans un excès de réactif, insoluble dans l'acide chlorhydrique dilué, fort peu soluble dans l'eau régale.

La coloration bleue au chalumeau avec le borax est caractéristique pour les sels de cobalt.

97. Le cobalt se rencontre dans la nature particulière-

ment en combinaison avec l'arsenic et avec le soufre : le *cobalt arsenical* (AsCo) et le *cobalt gris* ($AsCo^2S^2$) sont les deux minerais les plus importants ; nous les avons déjà mentionnés (79). On les exploite pour en tirer de l'oxyde de cobalt plus ou moins pur, et, le plus souvent, pour en fabriquer des verres bleus nommés *smalt*, qu'on emploie comme verre de couleur. On débite aussi sous le nom de *safre* le résidu du grillage des minerais de cobalt, mélangé de sable siliceux. Tous les bleus sur porcelaine, sur émail, sur les poteries, même les plus communes, et tous les verres bleus s'obtiennent avec des préparations de cobalt.

98. **Fer.** — Le fer est un métal gris, dur, d'une densité de 7,7. Il s'oxyde par le grillage. L'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique dilué le dissolvent aisément, avec dégagement d'hydrogène, en le transformant en chlorure et en sulfate au minimum ; l'acide nitrique le dissout aisément et le convertit en nitrate au maximum.

Le protoxyde de fer ou oxyde ferreux (FeO) est une poudre noire ; à l'état hydraté, il est blanc et absorbe rapidement l'oxygène de l'air. Le sesquioxyde ou oxyde ferrique (Fe^2O^3) est rouge brun ; l'hydrate possède une teinte un peu plus claire. Le fer magnétique naturel est une combinaison de ces deux oxydes (FeO,Fe^2O^3).

Au *chalumeau*, avec le borax, les sels de fer donnent des perles rouge-foncé dans la flamme intérieure, et vertes dans la flamme extérieure ; ces colorations disparaissent entièrement ou en partie par le refroidissement.

99. **Sels de fer au minimum**, ou de **protoxyde.**

Leurs solutions sont incolores et rougissent le tourne-

sol. Les sels secs solubles sont incolores ou d'un vert d'eau pâle. Ils s'oxydent rapidement à l'air, en produisant un sous-sel de sesquioxyde, insoluble dans l'eau. L'acide nitrique les convertit déjà à froid en sels de sesquioxyde en les colorant en brun.

La *chaleur* rouge les décompose.

La *potasse* produit dans la solution des sels de protoxyde un précipité blanc verdâtre d'hydrate, passant rapidement, par la peroxydation à l'air, au vert, puis au rouge brun.

L'*ammoniaque* se comporte comme la potasse; la présence des sels ammoniacaux empêche la précipitation par l'ammoniaque.

L'*hydrogène sulfuré* ne précipite pas les solutions acides des sels de fer au minimum.

Le *sulfhydrate d'ammoniaque* y produit un précipité noir de protosulfure (FeS), insoluble dans les alcalis et les sulfures alcalins, très soluble dans les acides chlorhydrique et nitrique.

Le *ferrocyanure de potassium jaune* y produit un précipité blanc bleuâtre de ferrocyanure de fer au minimum (2CyFe,4CyFe), qui passe rapidement au bleu en absorbant l'oxygène de l'air ; cette coloration bleue se fait immédiatement par l'eau chlorée et par l'acide nitrique

Le *ferricyanure de potassium rouge* y produit un beau précipité bleu de ferricyanure de fer au minimum, insoluble dans l'acide chlorhydrique, aisément décomposable par la potasse.

Le *sulfocyanure de potassium* n'opère pas de changement de couleur dans les solutions des sels de protoxyde de fer.

Sont caractéristiques pour les sels de fer au minimum : les réactions du ferrocyanure et du ferricyanure de potassium.

100. **Sels de fer au maximum** ou de **sesquioxyde.**

Leurs solutions sont jaunes ou d'un rouge jaunâtre ; elles rougissent le tournesol. Une forte *chaleur* décompose les sels de sesquioxyde.

La *potasse* et l'*ammoniaque* produisent, dans leur solution, un précipité volumineux d'hydrate de sesquioxyde, coloré en rouge brun, insoluble dans un excès de réactif. La présence des sels ammoniacaux n'empêche pas cette précipitation.

Les *carbonates alcalins* donnent un précipité rouge brun de sous-carbonate de sesquioxyde.

Le *carbonate de baryte* précipite complétement, même à froid, les sels de fer au maximum, ce qui permet de séparer le fer du manganèse.

L'*hydrogène sulfuré* produit un dépôt laiteux de soufre, en même temps que le sel au maximum passe au minimum. La même réduction est opérée par l'*acide sulfureux* et par une lame de *fer.*

Le *sulfhydrate d'ammoniaque* produit un précipité noir de protosulfure.

Le *phosphate de soude* donne un précipité blanc de phosphate de sesquioxyde, soluble dans l'acide acétique ; le précipité devient brun au contact des alcalis libres, et se dissout dans l'ammoniaque en présence d'un excès de phosphate de soude.

Le *ferrocyanure de potassium jaune* donne un précipité bleu formé de ferrocyanure de fer au maximum, insolu-

ble dans l'acide chlorhydrique, aisément décomposable par la potasse.

Le *ferricyanure de potassium rouge* ne précipite pas les sels de fer au maximum ; le mélange ne se fonce que légèrement en couleur.

Le *sulfocyanure de potassium* donne une belle coloration rouge de sang dans les solutions même fort étendues.

Sont caractéristiques pour les sels de fer au maximum : les réactions du ferrocyanure, du ferricyanure et du sulfocyanure de potassium.

101. Parmi les nombreuses espèces minérales que constitue le fer, les suivantes sont particulièrement dignes d'attention :

Le *fer oligiste* ou sesquioxyde de fer (Fe^2O^3) ; il se présente sous la forme de cristaux ou de masses compactes, quelquefois fibreuses, d'un éclat métallique, et rouges en poudre. C'est un des minerais de fer les plus importants ; il existe en abondance en Suède et dans l'île d'Elbe. L'*ocre rouge* ou *sanguine* est une variété terreuse du fer oligiste.

La *limonite* ou sesquioxyde de fer hydraté forme des amas puissants dans les terrains de sédiment ; elle est de couleur brune ou jaune, en rognons plus ou moins gros, ou en grains ; on l'exploite dans les usines de la Normandie, du Berry, etc. Les variétés terreuses constituent l'*ocre jaune*.

L'*aimant* ou *fer oxydulé* est une substance noire, douée de l'éclat métallique, et composée de sesquioxyde de fer combiné avec le protoxyde (Fe^2O^3,FeO) ; c'est le minerai de fer le plus riche ; il est surtout abondant en Suède.

Le *fer spathique* est un carbonate de fer (CO^2,FeO), en masses lamelleuses, couleur gris de poussière, d'où l'on extrait d'excellent fer. Il forme des filons dans les terrains anciens et dans les terrains de transition.

Les sulfures de fer naturels, connus sous le nom de *pyrites*, servent à la fabrication du sulfate de fer et de l'alun ; ce sont des substances métalliques d'un jaune d'or, extrêmement abondantes à la surface du globe.

Parmi les préparations ferrugineuses, le sulfate (*vitriol vert* ou *couperose verte*) est important par ses applications nombreuses dans la teinture. Les indienneurs font aussi un fréquent usage de l'acétate, du nitrate et du chlorure de fer.

102. **Manganèse.** — Le manganèse métallique est gris, très peu fusible, d'une densité d'environ 8. Il s'oxyde déjà à l'air humide.

Le protoxyde de manganèse ou oxyde manganeux (MnO) est blanc à l'état d'hydrate : il brunit à l'air en passant à l'état de sesquioxyde (Mn^2O^3). Le peroxyde de manganèse (MnO^2) est noir, dégage du chlore par l'acide chlorhydrique et se convertit par la calcination en oxyde manganoso-manganique (MnO,Mn^2O^3) de couleur brune.

Les sels de manganèse donnent des solutions incolores ; les sels cristallisés solubles ont ordinairement une légère teinte rose ; les sels neutres ne rougissent pas le tournesol.

A part le sulfate, tous les sels de manganèse solubles se décomposent à la *chaleur* rouge.

Au *chalumeau*, sur la lame de platine, avec un peu de

carbonate de soude et de salpêtre, dans la flamme extérieure, les sels de manganèse donnent une masse fondue d'un beau vert bleuâtre (MnO^3 KO manganate de potasse). Avec le sel de phosphore ou avec le borax, sur le fil de platine, dans la flamme intérieure, ils donnent une perle rouge-améthyste, dont la coloration disparaît dans la flamme intérieure, pour reparaître dans le feu d'oxydation.

La *potasse* et l'*ammoniaque* donnent, dans la solution des sels de manganèse, un précipité blanc d'hydrate de manganèse, qui brunit rapidement au contact de l'air en absorbant de l'oxygène. La présence des sels ammoniacaux empêche entièrement la précipitation par l'ammoniaque. Le précipité produit par la potasse ou l'ammoniaque ne se dissout pas dans un excès de ces réactifs, mais il se dissout dans la solution du chlorhydrate d'ammoniaque; toutefois, s'il est déjà bruni par l'oxydation, il ne s'en dissout, dans ce dernier sel, que la partie non altérée.

L'*hydrogène sulfuré* ne précipite pas les solutions acides des sels de manganèse, et n'en précipite que fort incomplétement les solutions neutres.

Le *sulfhydrate d'ammoniaque* donne un précipité couleur de chair de sulfure de manganèse (MnS), insoluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque et dans les alcalis, aisément soluble dans les acides chlorhydrique et nitrique dilués; ce précipité brunit rapidement au contact de l'air.

Lorsqu'on chauffe du *bioxyde de plomb puce* avec de l'acide nitrique dilué (exempt d'acide chlorhydrique), et qu'on y ajoute la solution d'un sel de manganèse, la

liqueur prend une belle couleur cramoisie (acide permanganique, Mn^2O^7,HO).

Sont caractéristiques pour les sels de manganèse : les réactions du carbonate de soude et du borax au chalumeau, du bioxyde de plomb puce et du sulfhydrate d'ammoniaque.

103. Le manganèse se trouve dans la nature, particulièrement à l'état de peroxyde : la *pyrolusite* des minéralogistes (MnO^2) se rencontre, sous la forme de masses fibreuses ou bacillaires, d'un gris métallique, à la Romanèche, près de Mâcon, dans les environs de Périgueux, etc. Ce minéral sert aux chimistes pour la préparation du chlore et de l'oxygène ; les verriers l'emploient pour purifier le verre blanc des teintes jaunes produites par le charbon.

L'*acerdèse*, qu'on confond souvent avec la pyrolusite à laquelle elle ressemble, est un sesquioxyde de manganèse hydraté ($Mn^2O^3 + aq$). On la trouve à la Voulte dans l'Ardèche, à Saint-Jean-de-Gardonnenque dans les Cévennes, etc. Elle est impropre à la préparation de l'oxygène.

La *braunite* ou sesquioxyde de manganèse (Mn^2O^3), et la *hausmannite* ou oxyde manganoso-manganique (MnO,Mn^2O^3), sont d'autres minerais de manganèse moins abondants que les deux précédents.

104. **Zinc.** — Le zinc métallique est d'un blanc bleuâtre, fusible vers 360 degrés, volatil au rouge blanc; à cette température, il brûle au contact de l'air en répandant des vapeurs blanches d'oxyde. Sa densité est de 6,8.

Il se dissout aisément dans l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique dilué, avec dégagement d'hydrogène; l'acide nitrique l'oxyde et le dissout aisément.

L'oxyde de zinc (ZnO) est blanc, et devient jaune quand on le calcine; il redevient blanc par le refroidissement.

Les sels de zinc donnent des solutions incolores, d'une saveur styptique; ils agissent comme vomitifs. Les sels neutres, solubles dans l'eau, ont tous une réaction acide; ils se décomposent aisément sous l'influence de la *chaleur;* le sulfate, toutefois, est plus stable et supporte une faible chaleur rouge.

Au *chalumeau*, sur le charbon, avec du carbonate de soude dans la flamme intérieure, les sels de zinc donnent un enduit, jaune tant qu'il est chaud, et blanc après le refroidissement. Humectés de nitrate de cobalt, l'oxyde et les sels de zinc donnent une masse verte.

La *potasse* produit, dans la solution des sels de zinc un précipité blanc d'hydrate, entièrement soluble dans un excès d'alcali.

L'*ammoniaque* précipite un sous-sel blanc, mais la précipitation est incomplète; elle est entièrement empêchée par la présence des sels ammoniacaux.

Le *carbonate de potasse* ou *de soude* donne un précipité blanc de sous-carbonate de zinc, insoluble dans un excès de réactif. Le *carbonate d'ammoniaque* produit le même précipité, mais celui-ci se dissout entièrement dans un excès de carbonate d'ammoniaque.

L'*hydrogène sulfuré* ne précipite pas les sels de zinc, dont l'acide est énergique; mais il précipite entièrement

l'acétate de zinc, sous forme de sulfure blanc (ZnS). Ainsi le sulfate de zinc acide n'est pas précipité par le sulfure d'hydrogène ; mais si l'on ajoute de l'acétate de soude à la solution de ce sulfate, il se produit de l'acétate de zinc par double échange, et le zinc devient aussitôt précipitable. Le précipité de sulfure de zinc se dissout aisément dans les acides chlorhydrique et nitrique dilués.

Le *sulfhydrate d'ammoniaque* donne le même précipité de sulfure blanc, insoluble dans un excès de réactif.

Sont caractéristiques pour les sels de zinc : les réactions de la potasse et de l'hydrogène sulfuré.

105. Les minerais de zinc les plus répandus sont le silicate et le carbonate confondus sous le nom de *calamine*, et le sulfure ou *blende* des minéralogistes. Le zinc carbonaté (CO^2,ZnO) se présente en cristaux ou en masses concrétionnées de couleur jaune ou brune, contenant ordinairement une certaine quantité d'oxyde de fer ; le zinc silicaté est blanc, et quelquefois coloré en bleu par de l'oxyde de cuivre. La Vieille-Montagne près d'Aix-la-Chapelle est le gîte le plus connu de ces deux minéraux. Le zinc sulfuré est cristallisé ou en masses lamelleuses et grenues, de couleur jaune ou brune ; il se trouve fréquemment associé à la galène.

Les sels de zinc artificiels qui ont le plus d'usage, sont le sulfate (*vitriol blanc* ou *couperose blanche*) et le carbonate (*blanc de zinc*). Le zinc métallique entre dans la composition de plusieurs alliages, notamment du *laiton ;* on l'emploie aussi pour recouvrir le fer (*fer galvanisé*) afin de le préserver de l'oxydation.

106. **Aluminium.** — L'aluminium donne un oxyde blanc (Al^2O^3), et un hydrate également blanc, aisément soluble dans les acides, s'il n'a pas d'abord été calciné.

Les sels d'alumine donnent des solutions incolores d'une saveur douceâtre et astringente ; ils rougissent le tournesol et perdent leur acide à la *chaleur* rouge. Les sels insolubles dans l'eau se dissolvent dans l'acide chlorhydrique, à part quelques combinaisons naturelles (dites *aluminates*) qui ne deviennent solubles que par la fusion avec du carbonate de soude.

Au *chalumeau*, l'alumine et les sels aluminiques donnent une masse infusible bleu de ciel, lorsqu'on les fait rougir après les avoir humectés d'un peu de nitrate de cobalt.

La *potasse* produit, dans la solution des sels d'alumine, un précipité blanc et volumineux d'hydrate ou de sous-sel d'alumine, aisément soluble dans un excès de potasse et dans les acides. La calcination transforme l'hydrate d'alumine en oxyde, qui se dissout bien plus difficilement dans les acides. Le chlorhydrate d'ammoniaque précipite, surtout à chaud, la solution de l'hydrate d'alumine dans la potasse.

L'*ammoniaque* se comporte comme la potasse, mais le précipité ne se redissout pas dans un excès. La présence des sels ammoniacaux n'empêche pas cette précipitation.

Les *carbonates alcalins* donnent le même précipité, avec dégagement d'acide carbonique ; le précipité ne se redissout pas dans un excès de carbonate.

L'*hydrogène sulfuré* ne précipite pas les sels d'alumine, même lorsqu'ils sont dissous dans la potasse.

Le *sulfhydrate d'ammoniaque* donne, avec dégagement d'hydrogène sulfuré, un précipité blanc et volumineux d'hydrate d'alumine, soluble dans la potasse.

Sont caractéristiques pour les sels d'alumine : les réactions avec la potasse et les sulfures, ainsi que la masse bleue qu'ils donnent au chalumeau avec le nitrate de cobalt.

107. L'alumine est une des substances les plus répandues dans la nature. Elle forme la base de toutes les *terres* : l'argile, la terre de pipe, la terre à foulon, le kaolin ou terre à porcelaine se composent en grande partie de silicates hydratés à base d'alumine. Un grand nombre d'autres silicates renferment de l'alumine en combinaison chimique. Le *corindon*, le *saphir*, le *rubis*, la *topaze orientale*, sont de l'alumine presque pure, plus ou moins colorée par de petites quantités de matières étrangères.

La *pierre d'olun*, ou sous-sulfate d'alumine et de potasse ($4SO^3,3Al^2O^3,KO + 6aq$), se rencontre dans certains terrains argileux, notamment en Toscane.

Parmi les combinaisons artificielles de l'alumine, l'*alun* ou sulfate d'alumine et de potasse, est la plus importante par ses applications fréquentes dans la teinture.

108. **Chrome.** — Le chrome donne un sesquioxyde vert (Cr^2O^3), qui est d'un vert bleuâtre, ou bleu grisâtre, à l'état d'hydrate. Il existe aussi un peroxyde de chrome (CrO^2) de couleur brune, et un acide chromique (CrO^3), dont il sera question au chapitre des acides (139).

Les dissolutions des sels de chrome sont généralement

vertes, ou violettes, et même bleues; elles rougissent le tournesol.

Beaucoup de sels de chrome se présentent sous deux modifications. Les sels cristallisés solubles (par exemple, l'alun de chrome) sont ordinairement d'un violet foncé, presque noir; lorsqu'on les dissout à froid, on obtient une solution violette qui paraît rougeâtre quand on la place entre l'œil et la lumière; cette solution dépose de nouveau des cristaux violets par l'évaporation spontanée. Mais si on la fait bouillir, elle devient d'un vert-émeraude, et se dessèche par l'évaporation, sous l'influence de la chaleur, en une masse verte incristallisable; si l'on abandonne la solution elle redevient à la longue violette. Lorsqu'on chauffe la solution verte avec de l'acide nitrique, elle devient bleue par le refroidissement. Les solutions violettes se comportent quelquefois autrement que les solutions vertes.

La *chaleur* rouge décompose les sels de chrome formés par des acides volatils.

Au *chalumeau*, sur le fil de platine, avec le borax ou le sel de phosphore, tant dans la flamme extérieure que dans le feu d'oxydation, les sels de chrome donnent des perles transparentes, colorées en vert-émeraude.

La *potasse* produit, dans les solutions vertes ou violettes des sels de chrome, un précipité vert bleuâtre d'hydrate chromique, aisément soluble, avec une couleur verte, dans un excès de potasse et dans les acides; si l'on fait bouillir cette solution, tout l'oxyde de chrome se précipite à l'état vert, et la liqueur se décolore. Cette précipitation a aussi lieu par l'addition du chlorhydrate d'am-

moniaque à la solution potassique. Lorsqu'on calcine l'hydrate de chrome à l'air, il se convertit d'abord en peroxyde de chrome, de couleur brune; mais si l'on continue la calcination, ce peroxyde perd de l'oxygène et se convertit, avec une vive ignition, en sesquioxyde anhydre, insoluble dans les acides. (Beaucoup de sels de chrome cristallisés deviennent également insolubles dans l'eau et dans les acides, lorsqu'on expulse leur eau de cristallisation par la chaleur.)

L'*ammoniaque* donne, dans les solutions vertes ou violettes, un précipité d'hydrate chromique, d'un bleu grisâtre, tirant sur le violet; la liqueur surnageante est rougeâtre, si l'on a employé un excès d'ammoniaque; mais tout l'oxyde de chrome se précipite si l'on porte le mélange à l'ébullition.

Le *phosphate de soude* produit, dans les solutions violettes ou bleues (lorsqu'elles sont neutres), un précipité violet bleuâtre; les solutions vertes n'en sont pas précipitées immédiatement, mais au bout de quelque temps elles déposent un précipité volumineux de couleur verte.

L'*hydrogène sulfuré* ne précipite pas les sels de chrome.

Le *sulfhydrate d'ammoniaque* y produit un précipité verdâtre d'hydrate chromique, avec dégagement d'hydrogène sulfuré.

Lorsqu'on fait fondre un sel de chrome avec du *salpêtre* et du *carbonate de soude*, il se convertit en chromate alcalin, soluble dans l'eau avec une couleur jaune.

Lorsqu'on ajoute du *bioxyde de plomb* (oxyde pucé) à la dissolution de l'oxyde de chrome dans la potasse, et qu'on chauffe le mélange, tout le chrome passe à l'état

de chromate de plomb; celui-ci reste en dissolution dans la liqueur alcaline, et peut en être précipité par l'acide acétique. La même réaction s'observe avec l'oxyde de chrome rendu insoluble dans la potasse par l'ébullition de sa solution alcaline.

Sont caractéristiques pour les sels de chrome : la couleur des sels, leur réaction au chalumeau et leur transformation en chromates.

109. Le chrome se rencontre dans la nature, particulièrement à l'état de *fer chromé* (combinaison d'oxyde de chrome et d'oxyde de fer) ; c'est une matière noire, métalloïde, infusible au chalumeau, formant des nids ou des amas dans les serpentines du département du Var. On exploite ce minéral pour en fabriquer le chromate de potasse, qui sert à la préparation du *jaune de chrome* et d'autres chromates.

QUATRIÈME GROUPE.

Métaux dont les solutions ne précipitent ni par l'hydrogène sulfuré, ni par le sulfhydrate d'ammoniaque, mais qui précipitent par les carbonates alcalins.

110. **Baryum.** — La baryte ou oxyde barytique (BaO) est d'un blanc grisâtre. Elle s'échauffe vivement avec l'eau, en donnant un hydrate peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante. Sa solution ramène au bleu le tournesol rougi par les acides; elle se carbonate promptement à l'air. Le peroxyde de baryum (BaO^2) est une poudre d'un blanc grisâtre.

Les sels de baryte sont incolores; la plupart sont insolubles dans l'eau. Le chlorure et le nitrate sont solu-

bles dans l'eau, ne se dissolvent pas dans l'alcool, et ne tombent pas en déliquescence à l'air humide.

La *potasse* pure, non carbonatée, ne précipite les sels barytiques qu'en solution concentrée; le précipité blanc d'hydrate se redissout dans l'eau.

L'*ammoniaque* ne précipite pas les sels barytiques.

Les *carbonates alcalins* donnent un précipité blanc de carbonate de baryte (CO^2,BaO), soluble avec effervescence dans les acides chlorhydrique et nitrique.

Le *phosphate de soude* donne un précipité blanc de phosphate barytique, soluble dans les mêmes acides.

L'*acide sulfurique* et les sulfates solubles produisent immédiatement, même dans les solutions les plus étendues, un précipité blanc de sulfate de baryte (SO^3,BaO), insoluble dans les acides dilués et dans les alcalis.

Une solution de *chromate de strontiane* donne immédiatement un précipité jaune de chromate de baryte (CrO^3,BaO).

L'*acide fluosilicique* donne un précipité blanc cristallin de fluosilicate de baryte (BaF,SiF^2), peu soluble dans les acides chlorhydrique et nitrique dilués.

L'*acide oxalique* ne donne un précipité blanc d'oxalate de baryte (C^2O^3,BaO) que dans les solutions concentrées. La précipitation est favorisée par l'addition de l'ammoniaque; elle n'a pas lieu dans les solutions très étendues.

Sont caractéristiques pour les sels de baryte : les réactions de l'acide sulfurique et de l'acide fluosilicique.

111. La baryte se rencontre dans la nature, particulièrement à l'état de sulfate. Cette combinaison (SO^3,BaO) constitue le *spath pesant* des minéralogistes; elle se pré-

sente en cristaux ou en masses compactes très pesantes (d'une pesanteur spécifique d'environ 4,5) dans les filons métallifères d'un grand nombre de localités.

La baryte carbonatée ou *withérite* (CO^2,BaO) se présente en cristaux ou en masses blanches fibreuses, et accompagne quelquefois les galènes. C'est avec ces deux minerais qu'on prépare les autres combinaisons barytiques.

112. **Strontium.** — La strontiane ou oxyde strontique (SrO) présente les mêmes caractères que la baryte.

Les sels de strontiane sont incolores ; ils ont beaucoup de ressemblance avec les sels de baryte correspondants. La plupart sont peu solubles dans l'eau. Le chlorure est soluble dans l'alcool anhydre, le nitrate est soluble dans l'alcool aqueux. Ni le nitrate ni le chlorure ne sont déliquescents.

Les sels de strontiane, dissous dans l'*alcool*, lui communiquent la propriété de brûler avec une belle flamme cramoisie ; il ne faut pas confondre cette coloration avec la teinte rouge jaunâtre produite par les sels de chaux, dans les mêmes circonstances.

La *potasse*, l'*ammoniaque*, les *carbonates alcalins* et le *phosphate de soude* se comportent avec les sels de strontiane comme avec les sels de baryte.

L'*acide sulfurique* et les sulfates solubles donnent un précipité blanc de sulfate de strontiane (SO^3,SrO), insoluble dans les acides et les alcalis. Toutefois, ce précipité n'est pas tout à fait insoluble dans l'eau comme le précipité de sulfate de baryte. Aussi, lorsque les solutions

des sels de strontiane sont étendues, le précipité n'apparaît qu'au bout de quelque temps; de même, il ne se produit qu'après quelques instants, même dans les solutions concentrées, par l'emploi d'une solution de gypse (sulfate de chaux).

L'*acide fluosilicique* ne précipite pas les solutions des sels de strontiane.

L'*acide oxalique* se comporte avec elles comme avec les sels de baryte.

Sont caractéristiques pour les sels de strontiane : la coloration qu'ils communiquent à la flamme de l'alcool, la non-précipitation de leur solution par l'acide fluosilicique, et la précipitation par une solution de gypse.

113. La *célestine* ou strontiane sulfatée est le minéral qui sert à la préparation des combinaisons de strontiane; elle se rencontre en masses fibreuses d'un bleu clair dans les terrains de gypse et de sel gemme. On la trouve en rognons dans les marnes vertes qui accompagnent la pierre à plâtre de Montmartre et des buttes de Sannois, près de Paris.

Le nitrate de strontiane entre dans la composition des feux de Bengale rouges.

114. **Calcium**. — La chaux ou oxyde calcique (CaO) présente les mêmes caractères que la baryte et la strontiane. L'hydrate de chaux est moins soluble dans l'eau que ces deux oxydes; il se dissout moins dans l'eau chaude que dans l'eau froide.

Les sels de chaux sont incolores. Le chlorure et le

nitrate sont déliquescents, et se dissolvent dans l'alcool absolu.

Chauffés avec de l'*alcool* ordinaire, les sels de chaux solubles lui communiquent la propriété de brûler avec une flamme rouge jaunâtre, qu'il ne faut pas confondre avec celle des sels de strontiane.

La *potasse*, l'*ammoniaque*, les *carbonates alcalins* et le *phosphate de soude* se comportent avec les sels de chaux comme avec les sels de baryte.

L'*acide sulfurique* et le *sulfate de soude* donnent immédiatement un précipité de sulfate de chaux, dans les solutions concentrées; ce précipité est soluble dans beaucoup d'eau, et surtout dans les acides. Les solutions moins concentrées ne précipitent qu'au bout de quelque temps, et les solutions diluées ne précipitent pas du tout; toutefois dans les solutions étendues le précipité apparaît par l'addition de l'alcool. Les sels de chaux ne précipitent pas par une solution de gypse.

Le *chromate de strontiane* ne les précipite pas.

L'*acide fluosilicique* ne les précipite pas non plus.

L'*acide oxalique* produit dans les solutions neutres des sels de chaux, même les plus étendues, un précipité blanc d'oxalate de chaux, fort soluble dans les acides chlorhydrique et nitrique, insoluble dans les acides acétique et oxalique. L'addition de l'ammoniaque favorise la formation du précipité.

Sont caractéristiques pour les sels de chaux : les réactions de l'acide sulfurique et de l'acide oxalique.

115. La chaux se rencontre dans la nature, principalement à l'état de carbonate, de sulfate et de silicate.

La *craie*, le *marbre*, le *spath d'Islande*, les *calcaires* sont autant de variétés de carbonate de chaux (CO^2,CaO). Les *dolomies* sont des carbonates de chaux et de magnésie (CO^2,CaO + CO^2,MgO) mélangées de petites quantités de matières argileuses; elles se présentent soit en cristaux rhomboédriques, soit en masses saccharoïdes, compactes ou terreuses.

Le *gypse* ou *pierre à plâtre* (SO^3,CaO + 2aq), forme des masses compactes ou des cristaux lamelleux. L'*anhydrite* ou sulfate de chaux anhydre (SO^3,CaO) se rencontre en masses cristallines, dans les Alpes. Le *glaubérite* ou sulfate de soude et de chaux (SO^3,NaO + SO^3,CaO) se trouve en cristaux disséminés dans le sel commun des mines de Vic (département de la Meurthe) et de Villa-Rubia en Espagne.

Un grand nombre de silicates naturels renferment de la chaux en combinaison chimique.

116. **Magnésium.** — La magnésie ou oxyde magnésique (MgO) constitue une poudre blanche, peu soluble dans l'eau.

Les sels de magnésie sont incolores, et fort amers. A l'exception du sulfate et du phosphate, ils se décomposent à la *chaleur* rouge.

Au *chalumeau*, sur le charbon, les sels de magnésie, humectés avec du nitrate de cobalt, donnent, par la calcination, une masse couleur de chair.

La *potasse* et la *baryte caustique* donnent, surtout à l'ébullition, un précipité blanc volumineux d'hydrate de magnésie, soluble dans les sels ammoniacaux.

L'*ammoniaque* produit dans les solutions neutres le même précipité ; mais elle ne précipite pas les solutions acides, même après la neutralisation par l'ammoniaque.

Le *carbonate de potasse* produit, surtout à chaud, un précipité blanc et volumineux de sous-carbonate de magnésie, soluble dans les sels ammoniacaux. La présence de ces sels empêche entièrement la précipitation.

Le *carbonate d'ammoniaque* ne précipite pas à froid les sels de magnésie; la précipitation n'est que fort incomplète à chaud. La présence du chlorhydrate d'ammoniaque ou d'autres sels ammoniacaux empêche entièrement la précipitation.

L'*acide sulfurique* et l'*acide fluosilicique* ne précipitent pas les sels de magnésie.

Le *phosphate de soude* donne, surtout à chaud, un précipité blanc et floconneux de phosphate de magnésie. En présence des sels ammoniacaux, le précipité est cristallin (phosphate d'ammoniaque et de magnésie, $PO^5,NH^4O,2MgO$), soluble dans les acides, insoluble dans l'ammoniaque; dans les solutions étendues, ce précipité n'apparaît que si l'on agite fortement la liqueur avec une baguette de verre.

L'*acide oxalique* ne précipite pas les sels magnésiens ; mais l'*oxalate d'ammoniaque* donne un précipité blanc d'oxalate de magnésie, dont la formation est empêchée par la présence du chlorhydrate d'ammoniaque ou d'autres sels ammoniacaux.

Sont caractéristiques pour les sels de magnésie : la réaction du phosphate de soude en présence des sels am-

moniacaux, et la réaction au chalumeau avec le nitrate de cobalt.

117. La magnésie se rencontre dans la nature à l'état de carbonate, de silicate et de sulfate.

Les *dolomies* (115) sont des carbonates de magnésie et de chaux.

Le *sel d'Epsom* ou *magnésie sulfatée* (SO^3,MgO + 6aq) se rencontre en masses fibreuses, encaissées dans le gypse d'Espagne et du département de l'Aube, et en solution dans les eaux minérales de Sedlitz, d'Egra, etc.

Beaucoup de silicates naturels renferment de la magnésie.

Plusieurs composés magnésiens artificiels sont employés en médecine, notamment le sous-carbonate, connu sous le nom de *magnésie blanche*, et le sulfate ou *sel amer*.

CINQUIÈME GROUPE.

Métaux dont les solutions ne précipitent ni par les sulfures ni par les carbonates.

118. **Potassium.** — Le potassium est un métal blanc, mou comme de la cire, et fusible à 58 degrés; il s'oxyde immédiatement au contact de l'air, et décompose l'eau avec dégagement d'hydrogène.

La potasse ou oxyde de potassium hydraté (KO,HO) est incolore et très déliquescente; elle se carbonate promptement à l'air.

Les sels de potasse sont incolores. Ils sont en général fort solubles, et résistent à l'action de la *chaleur*. Le carbonate est anhydre, déliquescent, et cristallise difficile-

ment ; le sulfate neutre cristallisé ne renferme pas d'eau.

Au *chalumeau*, sur le fil de platine, les sels de potasse colorent en violet l'extrémité de la flamme extérieure. Cette coloration est masquée par les moindres traces de sels de soude.

Le *bichlorure de platine* produit, dans les sels de potasse, un précipité jaune-serin de chloroplatinate de potasse ($KCl,PlCl^2$), surtout quand la liqueur est légèrement aiguisée d'acide chlorhydrique. Le précipité est fort peu soluble dans l'eau, et tout à fait insoluble dans l'alcool.

L'*acide tartrique*, ajouté en excès à la solution d'un sel de potasse, donne un précipité blanc et cristallin de bitartrate de potasse, soluble dans beaucoup d'eau et dans les alcalis ; la formation du précipité est surtout favorisée par l'agitation.

Sont caractéristiques pour la potasse : la coloration de la flamme du chalumeau et la réaction du bichlorure de platine.

119. La potasse est extrêmement répandue dans la végétation, en combinaison avec certains acides organiques ; les *cendres* qu'on obtient par la combustion des végétaux ligneux et herbacés, se composent en plus grande partie de carbonate de potasse. La potasse est également contenue dans plusieurs silicates, ainsi que dans les terrains provenant de la désagrégation des roches qui renferment ces silicates.

Outre le bicarbonate, le nitrate (*salpêtre*) et le bitartrate (*crème de tartre*) sont les sels de potasse qui présentent le plus d'applications.

120. **Sodium.** — Le sodium et son oxyde hydraté, la soude (NaO,HO), présentent des caractères semblables à ceux du potassium et de la potasse.

Les sels de soude sont incolores, fort solubles dans l'eau. Le carbonate et le sulfate cristallisent avec de l'eau et s'effleurissent à l'air.

Ils résistent à l'action de la *chaleur* rouge.

Au *chalumeau*, sur le fil de platine, ils communiquent à la flamme une coloration d'un jaune vif, même en présence de beaucoup de sel de potasse.

Le *bichlorure de platine* et l'*acide tartrique* ne les précipitent pas ; cependant, si les liqueurs sont très concentrées, il peut s'y former à la longue des aiguilles ou des prismes de bitartrate de soude, aisées à distinguer du précipité grenu produit par les sels de potasse ou d'ammoniaque.

L'*antimoniate de potasse* précipite les solutions des sels de soude en blanc cristallin, si elles ne sont pas trop étendues et qu'elles soient neutres ou légèrement alcalines. L'agitation du mélange, par une baguette, accélère la formation du précipité. Toutefois la présence du carbonate de potasse peut empêcher la précipitation, et il faut alors ajouter au liquide de l'acide chlorhydrique ou acétique, jusqu'à ce qu'il ne soit plus que légèrement alcalin ; de même, si le liquide à examiner était acide, le réactif en serait décomposé et donnerait aussi une fausse indication. Dans ce dernier cas, il faudrait d'abord neutraliser par la potasse le liquide acide.

Sont caractéristiques pour les sels de soude : la coloration de la flamme du chalumeau, la réaction de l'an-

timoniate de potasse, et les réactions négatives avec les autres réactifs.

121. Les combinaisons du sodium sont très répandues. Les plantes marines donnent, par la combustion, des *cendres*, contenant des quantités plus ou moins grandes de sels de soude, notamment de carbonate de soude. Le *sel marin* ou chlorure de sodium est la combinaison sodique la plus commune. Outre le carbonate et le chlorure, le sulfate ou *sel de Glauber* et le biborate ou *borax* sont les sels de soude qui présentent le plus d'applications.

122. **Ammonium.** — Les combinaisons de l'ammoniaque (NH^3) peuvent être considérées comme formées par un métal composé, l'ammonium (NH^4), susceptible de remplacer les métaux simples dans les autres sels :

NH^3,HCl	=	$(NH^4)Cl$
Chlorhydrate d'ammoniaque.		Chlorure d'ammonium.
NH^3,SO^3,HO	=	$SO^3(NH^4)O$
Sulfate d'ammoniaque.		Sulfate d'ammonium.

L'ammoniaque est un gaz incolore, éteignant les corps en combustion, et donnant d'abondantes vapeurs blanches par l'approche d'une baguette humectée d'acide chlorhydrique, nitrique, ou acétique concentré. Elle est excessivement soluble dans l'eau ; la solution bleuit le tournesol rougi par les acides, et perd son ammoniaque par l'ébullition.

Les sels ammoniacaux sont incolores, et en général

fort solubles. Ils sont isomorphes avec les sels de potasse correspondants.

La *chaleur* volatilise ou décompose tous les sels ammoniacaux.

La *potasse* ou la *chaux*, broyés avec un sel d'ammoniaque, en dégagent des vapeurs alcalines, reconnaissables à leur action sur le tournesol rouge et aux fumées blanches qu'elles produisent à l'approche de l'acide chlorhydrique.

Le *bichlorure de platine* précipite les sels d'ammoniaque comme les sels de potasse ; mais le précipité laisse, par la calcination, du platine métallique pur.

L'*acide tartrique* en excès donne un précipité blanc et cristallin de bitartrate d'ammoniaque, soluble dans beaucoup d'eau et dans les alcalis.

Sont caractéristiques pour les sels d'ammoniaque : leur volatilité, et le dégagement d'ammoniaque auquel ils donnent lieu par la chaux ou la potasse.

123. L'ammoniaque et les sels ammoniacaux se produisent, en général, par la putréfaction et par la distillation sèche des matières organiques azotées. Le carbonate et le chlorhydrate sont les deux sels ammoniacaux les plus communs. Le nitrate d'ammoniaque sert dans les laboratoires de chimie pour la préparation du protoxyde d'azote.

B. *Bases organiques.*

124. Parmi les alcalis organiques, nous ne prendrons en considération que les plus importants, savoir :

PREMIER GROUPE. — Alcalis huileux et volatils. Il comprend : l'*aniline* et la *nicotine*.

DEUXIÈME GROUPE. — Alcalis solides et en partie non volatils. Il comprend : la *morphine*, la *narcotine*, la *strychnine*, la *brucine*, la *quinine* et la *cinchonine*.

Tous ces alcalis sont séparés de leurs sels par les alcalis minéraux. Leur solution précipite par le bichlorure de platine, comme les solutions de potasse et d'ammoniaque.

PREMIER GROUPE.

Alcalis huileux et volatils.

125. **Aniline.** — L'aniline ($C^{12}H^{7}N$) est une huile incolore, très réfringente, plus pesante que l'eau, d'une forte odeur aromatique, d'une saveur âcre et brûlante. Elle est peu soluble dans l'eau, mais elle se mélange en toutes proportions avec l'alcool et l'éther; sa solution n'agit pas sur la lumière polarisée. Elle bout à 182 degrés; à l'état de pureté, elle ne bleuit pas le tournesol rougi par les acides. Elle jaunit au contact de l'air.

Les *acides* la dissolvent aisément. Les sels d'aniline sont presque tous solubles, et cristallisent dans l'alcool ou dans l'eau. Ils sont généralement incolores; toutefois, ils rougissent au contact de l'air, surtout quand ils sont humides, et prennent alors une légère odeur.

La *potasse* et les *carbonates alcalins*, ajoutés à la solution des sels d'aniline, en séparent de l'aniline huileuse.

L'*acide nitrique* étendu ne décompose pas l'aniline; mais si l'on verse sur elle quelques gouttes d'acide nitrique fumant, elle se colore en bleu foncé; la chaleur la

plus douce fait passer cette teinte au jaune, et détermine bientôt une réaction très vive, ayant pour résultat la formation de cristaux jaunes (d'acide picrique).

Les *sels de zinc*, *d'alumine* et *de fer* sont précipités par l'aniline.

Le *nitrate d'argent* et le *nitrate de mercure* n'en sont pas précipités.

Le *bichlorure de platine* donne, avec la solution de l'aniline dans l'acide chlorhydrique, un précipité orangé et cristallin de chloroplatinate d'aniline; la solution aqueuse de ce précipité noircit par l'ébullition, en déposant du platine métallique.

Le *bichlorure de mercure* donne, avec la solution alcoolique de l'aniline, un précipité blanc cristallin.

Lorsqu'on fait agir du *chlore* sur l'aniline dissoute dans l'acide chlorhydrique, le liquide se colore en violet, se trouble et sépare une masse brune et résinoïde.

Le *chlorure de chaux* colore l'aniline en bleu violacé; cette teinte est très fugace et passe rapidement au rouge sale, surtout au contact des acides.

Lorsqu'on mélange une petite quantité d'un sel d'aniline avec quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, puis avec une goutte d'une solution de *chromate de potasse*, on voit apparaître, au bout de quelques minutes, une belle couleur bleue qui disparaît bientôt après.

La coloration bleue que l'aniline éprouve au contact des agents d'oxydation est caractéristique pour cet alcali.

L'aniline est contenue dans les huiles alcalines du goudron de houille; elle se produit par la métamorphose d'un grand nombre de substances organiques; on l'ob-

tient notamment en distillant l'indigo avec de l'hydrate de potasse.

126. **Nicotine.** — La nicotine ($C^{20}H^{14}N^2$) constitue un liquide oléagineux, incolore, transparent, assez fluide, plus pesant que l'eau, d'une saveur très brûlante, d'une odeur rappelant celle du tabac. Elle jaunit avec le temps, brunit et s'épaissit peu à peu au contact de l'air. Elle est fort soluble dans l'eau, l'alcool et les huiles grasses, ainsi que dans l'éther qui l'enlève aisément à sa solution aqueuse. Sa solution dévie énergiquement vers la gauche le plan de polarisation de la lumière. La nicotine bout à 250 degrés environ en s'altérant légèrement et en répandant des vapeurs très irritantes.

Elle est extrêmement vénéneuse.

Les acides dissolvent aisément la nicotine. Les sels de nicotine sont en général très solubles dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans l'éther, difficilement cristallisables et même déliquescents. A l'état de pureté, ils n'ont pas d'odeur, mais ils ont une saveur âcre, semblable à celle du tabac.

La *potasse* et les *carbonates alcalins* les décomposent ; mais la nicotine, mise en liberté, reste en dissolution.

Lorsqu'on approche de la nicotine une baguette humectée d'*acide chlorhydrique*, il se produit des vapeurs blanches, comme avec l'ammoniaque. Bouillie avec de l'acide chlorhydrique, la nicotine se colore en violet.

L'*acide nitrique*, étant chauffé avec la nicotine, la décompose en produisant une liqueur rouge.

Les *sels de zinc* précipitent en blanc par la nicotine; le précipité se dissout dans un excès d'alcali.

Les *sels de fer* au maximum sont précipités en jaune.

L'*acétate de plomb* précipite en blanc.

Le *bichlorure de platine* étant ajouté à une solution aqueuse de nicotine neutralisée par l'acide chlorhydrique, on obtient un précipité jaune et cristallin de chloroplatinate de nicotine, peu soluble dans l'eau froide, entièrement insoluble dans l'alcool et l'éther, fort soluble dans un léger excès de nicotine, entièrement soluble à chaud dans l'acide chlorhydrique. Si les liqueurs sont étendues, le bichlorure de platine donne des prismes rhomboïdaux obliques.

Le *bichlorure de mercure* précipite en blanc cristallin la solution aqueuse de la nicotine.

Le *chlore* agit énergiquement sur la nicotine, en produisant une liqueur rouge de sang.

La nicotine est contenue dans le tabac, probablement à l'état de malate et de citrate.

DEUXIÈME GROUPE.

Alcalis solides et en partie non volatils.

127. **Morphine.** — La morphine ($C^{34}H^{19}NO^{6} + 2aq$) se présente sous la forme de petits prismes incolores, fort peu solubles dans l'eau; les cristaux fondent par la chaleur en perdant de l'eau de cristallisation. A froid, l'alcool ne la dissout que fort peu; il en prend davantage à l'ébullition; la solution, fort amère et vénéneuse, ramène au bleu le tournesol rougi par les acides. Elle dévie

beaucoup à gauche le plan de polarisation de la lumière. L'éther ne dissout presque pas la morphine.

Les acides dissolvent la morphine. Les sels de morphine sont généralement cristallisés, fort solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther.

La *potasse* aqueuse précipite la morphine de ses sels; le précipité se redissout dans un excès de potasse.

L'*ammoniaque* les précipite également, mais le précipité ne se dissout pas aisément dans un excès d'ammoniaque.

L'*eau de chaux* se comporte comme la potasse.

Les *carbonates alcalins* précipitent les sels de morphine, mais ne redissolvent pas le précipité.

Lorsqu'on dissout la morphine dans un excès d'*acide sulfurique* dilué, qu'on évapore la liqueur acide jusqu'à ce qu'elle commence à se décomposer, et qu'on y verse ensuite de l'eau, il se forme un précipité blanc, caillebotté; ce produit verdit par la dessiccation à 150 degrés.

L'*acide nitrique* concentré colore la morphine en rouge-orangé; cette teinte passe peu à peu au jaune.

Lorsqu'on fait passer du *chlore* dans la morphine délayée dans l'eau, elle prend d'abord une teinte orangée, puis elle se dissout entièrement; si l'on continue d'y faire arriver du chlore, la liqueur se colore en jaune, en même temps qu'il se sépare des flocons.

L'*acide acétique* dissout aisément la morphine en se combinant avec elle. L'acétate de morphine forme des aiguilles très solubles dans l'eau; sa solution se décompose en partie par l'évaporation en dégageant de l'acide acétique.

Le *chlorure d'or* colore les solutions de morphine en bleu ou en vert par l'effet de la réduction du métal.

Le *bichlorure de platine* produit, dans les solutions de morphine, un précipité jaune, caillebotté, qui se ramollit dans l'eau chaude, et devient résineux.

Le *bichlorure de mercure* produit, dans la solution du chlorhydrate de morphine, un précipité blanc cristallin.

Le *nitrate d'argent* est réduit, au bout de quelque temps, par les solutions de morphine.

Les *sels de fer* au maximum subissent une réduction semblable, qui est caractéristique pour la morphine. Lorsqu'on la projette en poudre dans une solution concentrée et peu acide de sulfate de sesquioxyde de fer, elle se colore en bleu foncé. Cette teinte n'est pas persistante ; elle disparaît par un excès d'acide, par l'action de la chaleur, et même par l'addition de l'alcool.

La morphine est contenue dans l'opium où elle est accompagnée de narcotine et de plusieurs autres alcalis (129). Elle est employée en médecine comme calmante, le plus ordinairement sous forme de pilules.

128. **Narcotine.** — La narcotine ($C^{46}H^{25}NO^{14}$) cristallise en prismes droits à base rhombe ou en aiguilles groupées en faisceaux, incolores, transparentes et brillantes, ne renfermant pas d'eau de cristallisation. Elle est insoluble dans l'eau froide; l'eau bouillante en dissout $\frac{1}{7000}$. Elle est peu soluble dans l'éther et dans l'alcool. Les solutions sont amères, vénéneuses, et n'offrent pas de réaction alcaline aux papiers ; elles dévient fortement à gauche le plan de polarisation de la lumière ; les acides

modifient considérablement ce pouvoir rotatoire et font passer la déviation à droite.

Les acides dissolvent aisément la narcotine.

Les sels de narcotine sont fort peu stables ; leur solution dépose, par l'évaporation, la plus grande partie de l'alcali. Souvent ils se décomposent déjà par l'addition de l'eau. Ils rougissent le tournesol.

La *potasse* et l'*ammoniaque* précipitent les solutions de narcotine dans les acides, et ne dissolvent pas l'alcali.

Les *carbonates alcalins* se comportent de même.

L'*acide sulfurique* concentré dissout la narcotine avec une couleur jaune ; à chaud, la solution brunit. Lorsqu'on chauffe de la narcotine avec de l'acide sulfurique étendu d'eau, on obtient une dissolution qui devient vert foncé par une plus forte chaleur.

L'*acide nitrique* dilué dissout à froid la narcotine sans la décomposer ; à chaud, la solution jaunit. Avec l'acide nitrique concentré la réaction est violente : il se dégage d'abondantes vapeurs rutilantes, en même temps qu'il se produit une matière rouge résineuse.

Les *sels de fer* au maximum ne colorent pas en bleu la solution de la narcotine.

Le *bichlorure de platine* précipite en jaune la solution de la narcotine dans l'acide chlorhydrique.

129. Outre la narcotine et la morphine, l'opium contient plusieurs autres alcalis cristallisables, savoir : la *codéine*, la *thébaïne*, la *papavérine* et la *narcéine*.

Voici un tableau indiquant les différences de solubilité que présentent ces alcalis, ainsi que la morphine et la narcotine :

	EAU.	ALCOOL.	ÉTHER.	POTASSE.
Morphine.	Très peu soluble.	Assez soluble.	Presque insoluble.	Soluble dans un excès.
Codéine.	Soluble.	Fort soluble.	Fort soluble.	Insoluble dans la potasse concentrée.
Thébaïne.	Insoluble.	Soluble.	Soluble.	Soluble dans la potasse faible.
Papavérine.	Insoluble.	Soluble.	Soluble.	Insoluble.
Narcéine.	Très peu soluble.	Soluble.	Insoluble.	Soluble dans la potasse faible.
Narcotine.	Presque insoluble.	Soluble.	Soluble.	Insoluble.

130. **Strychnine.** — La strychnine ($C^{42}H^{22}N^2O^4$) se présente sous la forme de prismes quadrilatères terminés par des faces octaédriques ; elle est incolore, sans odeur, fort amère et d'un arrière-goût extrêmement désagréable. Elle est presque insoluble dans l'eau, fort soluble dans l'alcool ordinaire, presque insoluble dans l'alcool absolu, insoluble dans l'éther. Sa solution dévie fortement à gauche le plan de polarisation de la lumière. Elle ne renferme pas d'eau de cristallisation.

Elle est extrêmement vénéneuse.

Les acides dissolvent aisément la strychnine.

Les sels de strychnine sont en grande partie cristallisables et solubles dans l'eau ; leur saveur est extrêmement amère.

La *potasse* et les *carbonates alcalins* produisent dans la solution des sels de strychnine un précipité blanc, insoluble dans un excès de réactif. Vu au microscope, ce précipité paraît composé d'aiguilles entrelacées.

L'*ammoniaque* précipite également les sels de strychnine, mais le précipité est soluble dans un excès d'ammoniaque ; la solution ammoniacale le laisse déposer à la longue sous forme de petites aiguilles.

L'*acide nitrique* ne colore pas en rouge la strychnine comme la brucine. Si l'acide nitrique est concentré, la strychnine n'en prend à froid qu'une teinte jaune. Lorsqu'on la chauffe légèrement avec de l'acide nitrique concentré, il ne se développe pas de vapeurs rutilantes, mais on obtient une substance jaune-brunâtre, qui, refroidie, se présente à l'état d'une masse onctueuse ; celle-ci, versée dans l'eau, se transforme en caillots de la couleur du jaune de chrome.

Triturée avec quelques parcelles de *bioxyde de plomb* puce, au contact de l'acide sulfurique très concentré, la strychnine se colore en bleu, passant rapidement au violet, puis peu à peu au rouge, et enfin, après quelques heures, au jaune serin. L'eau détruit la coloration violette en la faisant passer au rouge, puis au jaune.

Le *chromate de potasse* en poudre produit les mêmes teintes que le bioxyde de plomb dans la solution sulfurique de la strychnine.

Le *chlore* précipite les sels de strychnine en blanc.

Le *bichlorure de platine* produit, dans la solution du chlorhydrate de strychnine, un précipité jaune clair, presque insoluble dans l'eau et l'éther, peu soluble dans l'alcool faible et bouillant.

Le *bichlorure de mercure* produit, dans la solution de la strychnine dans l'alcool faible, un précipité blanc et cristallin, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Le *sulfocyanure de potassium* produit dans les solutions concentrées de strychnine, un précipité blanc et cristallin.

Sont caractéristiques pour la strychnine : les réactions du chlore et du bioxyde de plomb puce.

La strychnine est contenue dans la semence et l'écorce du vomiquier, dans la fève de saint Ignace, et dans le bois de couleuvre. On la trouve également dans l'upas tieuté, extrait préparé avec l'écorce d'une espèce de strychnos, et dont se servent les naturels des îles Moluques et de la Sonde pour empoisonner leurs flèches.

131. **Brucine.** — La brucine ($C^{46}H^{26}N^{2}O^{8} + 8aq$) accompagne la strychnine dans les substances que nous venons d'indiquer. Elle se présente ordinairement en prismes rhomboïdaux obliques, quelquefois agglomérés sous forme de champignons ; par une cristallisation rapide, on l'obtient en paillettes semblables à l'acide borique. Elle est sans odeur, mais elle possède une saveur amère. Les cristaux renferment de l'eau, et s'effleurissent dans l'air sec ; ils fondent dans leur eau de cristallisation à quelques degrés au-dessus de 100°. La brucine est so-

luble, en petite quantité, dans l'eau bouillante; elle est fort soluble dans l'alcool et insoluble dans l'éther ; la solution dévie à gauche le plan de polarisation de la lumière.

Elle est vénéneuse, mais moins que la strychnine.

Les acides dissolvent aisément la brucine. Les sels de brucine sont, pour la plupart, cristallisés et très solubles dans l'eau ; ils ont tous une saveur fort amère.

La *potasse* et les *carbonates alcalins* produisent dans la solution des sels de brucine, un précipité blanc insoluble dans un excès de réactif. Récemment formé, ce précipité se présente au microscope sous la forme de petits grains qui, en s'hydratant peu à peu, se transforment en aiguilles radiées.

L'*ammoniaque* produit un précipité semblable, d'abord formé de gouttelettes huileuses qui se concrètent peu à peu en petites aiguilles. Si l'on emploie un excès d'ammoniaque, le précipité se redissout, mais pour se déposer de nouveau, au bout de quelque temps, à l'état cristallin ; la brucine ainsi précipitée ne se dissout plus dans l'ammoniaque.

L'*acide sulfurique* concentré colore la brucine en rose ; cette teinte passe peu à peu au jaune et au vert jaunâtre.

L'*acide nitrique* concentré colore la brucine en rouge foncé, en dégageant un gaz (nitrite de méthyle) ayant l'odeur de pommes de reinette ; si l'on chauffe le mélange, la teinte passe à l'orangé puis au jaune. Les sels de brucine se comportent de même. La coloration jaune passe au violet foncé, si l'on ajoute à la liqueur chaude une solution de protochlorure d'étain ou de sulfhydrate d'ammoniaque.

Le *chlore* ne trouble pas immédiatement la solution de brucine, mais il la colore en jaune et finalement en rouge; cette dernière nuance pâlit peu à peu en même temps qu'il se précipite des flocons jaunâtres.

Le *bichlorure de platine* produit, dans la solution des sels de brucine, un précipité jaune de chloroplatinate de brucine.

Le *bichlorure de mercure* y forme un précipité blanc et cristallin de chloromercurate de brucine.

Le *sulfocyanure de potassium* produit dans la solution concentrée des sels de brucine un précipité blanc et cristallin de sulfocyanhydrate de brucine; si les liqueurs sont étendues le précipité n'apparaît qu'au bout de quelque temps.

La réaction de l'acide nitrique est caractéristique pour la brucine.

132. **Quinine.** — Précipitée, par un alcali minéral, de la solution aqueuse d'un de ses sels, la quinine ($C^{40}H^{24}N^2O^4+6aq.$) se présente sous la forme d'une masse blanche et caillebottée, poreuse et friable à l'état sec; elle est fort amère, mais sans odeur. Elle fond à 120 degrés en dégageant son eau de cristallisation. Elle est peu soluble dans l'eau froide, un peu plus soluble dans l'eau bouillante; elle est fort soluble dans l'alcool, et bien plus soluble dans l'éther que la cinchonine. Sa solution alcoolique dévie à gauche le plan de polarisation de la lumière; elle ramène au bleu le tournesol rougi par les acides.

Les *acides* dissolvent aisément la quinine. Les sels de quinine sont cristallisés, et généralement moins solubles

dans l'eau que les sels de cinchonine correspondants; ils possèdent une saveur fort amère.

La *potasse* et les *carbonates alcalins* produisent dans les sels de quinine un précipité blanc insoluble dans un excès de réactif. Bouillie avec une lessive de potasse fort concentrée, la quinine dégage un alcali huileux (quinoléine), doué d'une odeur âcre et désagréable, qui rappelle celle de l'essence d'amandes amères.

L'*ammoniaque* les précipite aussi, mais le précipité n'est pas tout à fait insoluble dans l'ammoniaque. Si l'on ajoute cet alcali en excès à une solution étendue de sulfate de quinine, et qu'on abandonne le mélange à lui-même, on voit se former à la surface de fines aiguilles de quinine cristallisée.

L'*acide sulfurique* concentré dissout la quinine sans se colorer.

L'*acide nitrique* concentré se comporte de même; à chaud, la solution jaunit.

Lorsqu'on ajoute de l'*eau chlorée* à la solution du sulfate de quinine, puis quelques gouttes d'*ammoniaque*, il se produit une belle coloration verte. Si l'on a évité l'emploi d'un excès d'ammoniaque, la liqueur, par l'addition de quelques nouvelles gouttes d'eau chlorée, devient violette et finalement d'un rouge foncé.

Lorsqu'on verse de l'eau chlorée concentrée et exempte d'acide chlorhydrique dans une solution concentrée de sulfate de quinine, de manière à la rendre un peu jaunâtre, et qu'on y ajoute ensuite du *ferrocyanure de potassium* en poudre fine jusqu'à ce qu'elle se colore en rose clair, cette teinte devient bientôt d'un rouge foncé,

surtout par l'addition d'une plus grande quantité de ferrocyanure.

Le *bichlorure de platine* étant ajouté à la solution de la quinine dans un léger excès d'acide chlorhydrique, il se produit un précipité jaunâtre et floconneux qui, par l'agitation, devient orangé et cristallin, gagne le fond du vase et s'attache aux parois.

Le *bichlorure de mercure*, en solution alcoolique, produit un précipité blanc et cristallin dans une solution également alcoolique de quinine.

Est caractéristique pour la quinine : la réaction de l'eau chlorée et de l'ammoniaque. La solubilité de la quinine dans l'éther la distingue de la cinchonine.

133. C'est particulièrement à la quinine que les écorces de quinquinas doivent leur vertu fébrifuge ; elle y est accompagnée de quantités variables de cinchonine. Les quinquinas jaunes, parmi lesquels il faut surtout citer le quinquina dit calysaya ou royal, sont renommés par la prédominance de la quinine ; les quinquinas rouges renferment à la fois de la quinine et de la cinchonine ; les quinquinas gris contiennent principalement de la cinchonine, avec des quantités de quinine très faibles. Ces deux alcalis sont contenus dans les quinquinas en combinaison avec l'acide quinique et avec un tannin particulier (acide quinotannique).

On trouve aussi, dans les quinquinas, de la *quinidine*, alcali cristallisable, isomère de la quinine, et se comportant comme elle avec l'eau chlorée et l'ammoniaque, ainsi que de la *cinchonidine*, alcali cristallisable, isomère de la cinchonine.

Le *sulfate de quinine* est un médicament employé surtout pour la guérison de la fièvre [1].

134. **Cinchonine.** — La cinchonine ($C^{40}H^{24}N^2O^2$) se présente sous la forme de prismes quadrilatères ou d'aiguilles déliées, ne renfermant pas d'eau de cristallisation. Elle est insoluble dans l'eau froide, extrêmement peu soluble dans l'eau bouillante; sa solubilité dans l'alcool est beaucoup moindre que celle de la quinine; elle est presque insoluble dans l'éther. Ses solutions possèdent une réaction alcaline, et dévient fortement à droite le plan de polarisation de la lumière. Elle fond à 165 degrés en un liquide incolore qui devient cristallin par le refroidissement; une partie de l'alcali se sublime à une température plus élevée, sous forme de paillettes, en répandant une odeur aromatique.

Les *acides* dissolvent aisément la cinchonine. Les sels de cinchonine sont amers et ressemblent beaucoup aux sels de quinine.

La *potasse*, l'*ammoniaque* et les *carbonates alcalins* produisent, dans les sels de cinchonine, un précipité blanc amorphe, insoluble dans un excès de réactif. Par l'ébullition avec de la potasse très concentrée, la cinchonine produit le même alcali huileux que la quinine.

L'*acide sulfurique* et l'*acide nitrique* dissolvent la cinchonine sans la colorer.

L'*eau chlorée* et l'*ammoniaque* ne donnent pas, avec la cinchonine, la coloration verte caractéristique pour la quinine.

(1) Voy. dans la QUATRIÈME PARTIE, *Essai du sulfate de quinine.*

Le *bichlorure de platine* et le *bichlorure de mercure* se comportent avec la cinchonine comme avec la quinine.

II.

CARACTÈRES DES ACIDES.

A. *Acides minéraux.*

135. On peut diviser les acides minéraux en trois groupes :

Premier groupe. — Acides dont les solutions neutres précipitent par le chlorure de baryum. Il comprend : les *acides arsénieux*, *arsénique*, *chromique*, *sulfurique*, *phosphorique*, *borique*, *fluorhydrique*, *carbonique* et *silicique*.

Deuxième groupe. — Acides dont les solutions neutres ne précipitent pas par le chlorure de baryum, mais précipitent par le nitrate d'argent. Il comprend : les *acides sulfhydrique*, *chlorhydrique*, *bromhydrique* et *iodhydrique*.

Troisième groupe. — Acides dont les solutions ne précipitent ni par le chlorure de baryum ni par le nitrate d'argent. Il comprend : les *acides nitrique* et *chlorique*.

PREMIER GROUPE.

Acides dont les solutions neutres précipitent par le chlorure de baryum.

136. **Acides de l'arsenic.** — L'arsenic se combine avec l'oxygène en deux proportions, pour former l'acide arsénieux (AsO^3) qui produit, avec les bases, les arsénites, et l'acide arsénique (AsO^5) qui donne avec elles les arséniates.

137. **Acide arsénieux** L'acide arsénieux qu'on sépare des arsénites est anhydre et se présente sous la forme d'une masse tantôt transparente et vitreuse, tantôt blanche et opaque comme la porcelaine. Il est volatil sans décomposition ; il est peu soluble dans l'eau, mais il se dissout aisément dans l'acide chlorhydrique et dans la potasse. Il s'obtient sous forme d'octaèdres réguliers par le refroidissement d'une solution dans l'acide chlorhydrique bouillant.

Les arsénites à base de métal alcalin sont seuls solubles dans l'eau ; les autres se dissolvent dans l'acide chlorhydrique.

La *chaleur* rouge décompose tous les arsénites en arséniates et en arsenic métallique.

Lorsqu'on traite l'acide arsénieux ou un arsénite au *chalumeau*, dans la flamme intérieure et sur le charbon, surtout après l'addition d'un peu de carbonate de soude, il se développe une odeur d'ail très prononcée.

Mêlés à l'état sec avec du charbon et un peu de carbonate de soude, et chauffés dans un petit tube fermé par un bout, les arsénites donnent un sublimé d'arsenic métallique.

L'*hydrogène sulfuré* ne précipite presque pas les arsénites neutres, mais par l'addition d'un acide, il se forme un précipité jaune de sulfure d'arsenic (AsS^3), fort soluble dans la potasse caustique ou carbonatée, dans l'ammoniaque caustique ou carbonatée, et dans les sulfures alcalins, mais insoluble dans l'acide chlorhydrique même bouillant.

Le *nitrate d'argent* produit, dans les arsénites neutres,

un précipité jaune d'arsénite d'argent ($AsO^3,2AgO$) ; si la solution est acide, il faut précipiter par du nitrate d'argent ammoniacal.

Le *sulfate de cuivre* (ou le sulfate de cuivre ammoniacal, dans les solutions acides) donne un précipité vert jaunâtre d'arsénite de cuivre ($AsO^3,2CuO$).

Les arsénites passent aisément à l'état d'arséniates : quand on verse de la potasse dans un arsénite alcalin, et ensuite, peu à peu, une solution de sulfate de cuivre (SO^3,CuO), il se précipite, par l'ébullition, du protoxyde de cuivre rouge (Cu^2O).

Une lame de *zinc* réduit à l'état métallique la solution de l'acide arsénieux dans l'acide chlorhydrique.

Sont caractéristiques pour les arsénites : la réaction au chalumeau, celles de l'hydrogène sulfuré, du nitrate d'argent et du sulfate de cuivre.

138. **Acide arsénique.** L'acide arsénique ($AsO^5,3HO$) est une masse incolore et déliquescente, qu'une température élevée décompose en oxygène et en acide arsénieux.

Il n'y a de soluble que les arséniates à base de métal alcalin. On rend solubles les arséniates qui ne se dissolvent pas dans l'eau, en les faisant fondre avec du carbonate de soude ; il se produit alors de l'arséniate de soude par l'effet d'une double décomposition.

Les arséniates cristallisés sont isomorphes avec les phosphates tribasiques correspondants, et présentent une composition analogue à celle de ces derniers sels. Ainsi on a, par exemple :

Phosphate de soude neutre ...$PO^5\left\{\begin{matrix}2NaO\\HO\end{matrix}\right\}+24aq.$

Arséniate de soude neutre ...$AsO^5\left\{\begin{matrix}2NaO\\HO\end{matrix}\right\}+24aq.$

La plupart des arséniates neutres résistent à la *chaleur*, sans se décomposer, mais les sels acides dégagent alors de l'acide arsénieux et de l'oxygène.

Les arséniates se comportent comme les arsénites, au *chalumeau* et avec le *charbon*.

L'*hydrogène sulfuré* ne précipite les arséniates que dans une liqueur acide à l'état jaune (quintisulfure AsS^5), soluble dans les sulfures alcalins; lorsque la liqueur est étendue, le précipité ne se forme qu'à la longue; la chaleur en favorise la formation. Il se dissout aisément dans les alcalis caustiques ou carbonatés, mais l'acide chlorhydrique ne le dissout pas.

Le *sulfhydrate d'ammoniaque* produit dans la solution des arséniates neutres ou alcalins du quintisulfure d'arsenic qui reste en dissolution dans le sulfure alcalin; l'addition d'un acide minéral en précipite le quintisulfure.

Le *nitrate d'argent*, ou le nitrate d'argent ammoniacal, donne un précipité rouge-brun d'arséniate d'argent ($AsO^5,3AgO$), soluble dans l'acide nitrique et dans l'ammoniaque.

Le *sulfate de cuivre* (ou de cuivre ammoniacal) donne un précipité bleu verdâtre d'arséniate de cuivre (AsO^5, $2CuO,HO$).

Une lame de *zinc* réduit à l'état métallique la solution de l'acide arsénique dans l'acide chlorhydrique.

Sont caractéristiques pour les arséniates : la réaction

au chalumeau, celles de l'hydrogène sulfuré, du nitrate d'argent et du sulfate de cuivre.

Nous avons déjà énuméré plus haut (79) les combinaisons arsenicales qu'on rencontre dans la nature.

139. **Acide chromique.** — L'acide chromique s'obtient à l'état anhydre (CrO^3) en belles aiguilles rouges, fort déliquescentes, et se dissolvant dans l'eau avec une couleur rouge-brun. Il se décompose au rouge en oxyde de chrome (Cr^2O^3) et en oxygène.

Les chromates sont tous colorés en jaune (sels neutres, CrO^3,MO) ou en rouge (sels acides, bichromates, $2CrO^3,MO$); ceux à base de métal alcalin sont solubles dans l'eau et indécomposables par la *chaleur* rouge; les autres chromates sont insolubles dans l'eau, et se décomposent le plus souvent au rouge.

Au *chalumeau*, dans la flamme intérieure, avec le borax ou le sel de phosphore, les chromates donnent des perles vertes.

Fondus avec du *carbonate de soude* et du *salpêtre*, tous les chromates insolubles deviennent solubles dans l'eau: il se produit, dans ces circonstances, du chromate à base d'alcali, par l'effet d'une double décomposition.

Les *acides* font passer au rouge la solution des chromates jaunes en les transformant en bichromates.

L'*hydrogène sulfuré* décompose la solution acide des chromates en donnant un dépôt de soufre, et un sel de chrome vert qui reste en dissolution; si la solution ne renferme pas d'acide libre, le précipité est gris verdâtre et renferme de l'oxyde de chrome.

L'*acide chlorhydrique mêlé d'alcool, l'acide sulfureux l'acide tartrique*, etc., réduisent aussi les chromates, surtout à chaud, et les convertissent en sels chromiques dont la solution est verte.

Le *chlorure de baryum* précipite les chromates en blanc jaunâtre (chromate de baryte, CrO^3, BaO), soluble dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide nitrique.

Le *nitrate d'argent* y produit un précipité pourpre foncé de chromate d'argent (CrO^3,AgO), soluble dans l'acide nitrique et dans l'ammoniaque.

L'*acétate de plomb* donne un précipité jaune de chromate de plomb (CrO^3,PbO), soluble dans la potasse, peu soluble dans l'acide nitrique dilué.

Le *protonitrate de mercure* produit un précipité rouge-brique de protochromate de mercure qui donne, par la calcination, un résidu d'oxyde de chrome vert.

Sont caractéristiques pour les chromates : leur coloration, leur facile réduction à l'état de sels de chrome, et leur manière de se comporter au chalumeau.

140. Parmi les chromates naturels, le *plomb rouge* ou *plomb chromaté* (CrO^3,PbO) est surtout remarquable ; on le rencontre en cristaux d'une belle couleur rouge, en Sibérie et au Brésil.

Le chromate de potasse neutre et le bichromate de potasse sont les deux chromates artificiels qui servent à la préparation des autres chromates; on les obtient en traitant par le nitre le fer chromé (109).

141. **Acide sulfurique**. L'acide sulfurique concentré (SO^3,HO) est un liquide huileux, incolore, limpide,

sans odeur, et plus pesant que l'eau ; il se combine avec l'eau en s'échauffant considérablement; il charbonne le bois, le papier et beaucoup d'autres matières organiques. L'acide anhydre (SO^3) est une masse fibreuse, cristallisée, qui répand à l'air d'abondantes fumées, en attirant l'humidité.

La plupart des sulfates neutres (SO^3,MO) et des sulfates acides ($2SO^3$,MO) sont solubles dans l'eau; les sous-sulfates (SO^3,nMO) sont insolubles dans l'eau, mais solubles dans les acides. Le sulfate de chaux est fort peu soluble dans l'eau, le sulfate de strontiane l'est encore moins, le sulfate de baryte est tout à fait insoluble. Le sulfate de plomb est également insoluble dans l'eau.

Tous les sulfates sont insolubles dans l'*alcool*.

Les sulfates à base de métal alcalin, terreux, ou de plomb ne se décomposent pas par la *chaleur;* tous les autres se décomposent en dégageant soit de l'acide sulfurique, soit de l'acide sulfureux et de l'oxygène.

Fortement chauffés dans la flamme intérieure du *chalumeau*, sur du charbon et en présence du carbonate de soude, les sulfates donnent naissance à du sulfure de sodium qui noircit l'argent poli, humecté d'eau, et dégage de l'hydrogène sulfuré par les acides.

Les sulfates se décomposent par la calcination avec du *charbon*, en donnant du sulfure ou de l'acide sulfureux.

Les sulfates insolubles sont décomposés par les *carbonates alcalins*, entièrement par la fusion et en partie par l'ébullition : ils donnent alors du sulfate alcalin soluble.

Tous les sulfates solubles donnent par le *chlorure d baryum*, ou par un autre sel de baryte soluble quelconque,

un précipité blanc de sulfate de baryte, insoluble dans l'eau et dans les acides dilués.

L'*acétate de plomb* produit, dans la solution des sulfates, un précipité blanc de sulfate de plomb, peu soluble dans l'acide nitrique dilué, mais qui se dissout dans l'acide chlorhydrique bouillant en se transformant en chlorure.

Est caractéristique pour les sulfates : la réaction des sels barytiques.

142. Les principaux sulfates qu'on rencontre dans la nature sont :

L'*aphtalose* ou *potasse sulfatée* (SO^3,KO), minéral très rare qui a été trouvé en petits mamelons sur des laves récentes du Vésuve.

L'*exanthalose* ou *soude sulfatée* ($SO^3,NaO + 2aq$), en efflorescence sur quelques laves du Vésuve, et en dissolution dans les eaux de plusieurs lacs de l'Autriche et de la basse Hongrie.

La *thénardite* ou sulfate de soude anhydre (SO^3,NaO), en petits cristaux, dans les salines d'Espartine, près de Madrid.

Le *spath pesant* ou *baryte sulfatée* (111).

La *célestine* ou *strontiane sulfatée* (113).

Le *gypse* ou *pierre à plâtre* (115).

La *pierre d'alun* (107).

L'*anglésite* ou *plomb sulfaté* (SO^3,PbO), en octaèdres cunéiformes dans l'île d'Anglesea et dans plusieurs autres localités.

Les sulfates qu'on prépare artificiellement pour les besoins des arts, sont ceux à base de soude (*sel de Glau-*

ber), d'alumine, d'alumine et de potasse (*alun*), de fer (*vitriol vert*), de cuivre (*vitriol bleu*), et de zinc (*vitriol blanc*).

143. **Acide phosphorique.** — L'acide phosphorique ordinaire ($PO^5,3HO$) constitue des cristaux incolores et limpides, qui tombent à l'air en déliquescence et se convertissent en une liqueur sirupeuse. Lorsqu'on calcine ces cristaux, ils perdent de l'eau, et se convertissent en acide pyrophosphorique ou métaphosphorique. L'acide phosphorique anhydre (PO^5) forme une poudre blanche, extrêmement avide d'eau.

Les phosphates ordinaires renferment 3 atomes de base unis à 1 atome d'acide phosphorique anhydre ; cette composition les fait distinguer sous le nom de *phosphates tribasiques*. Les 3 atomes de base peuvent être représentés par 1 atome d'oxyde métallique et 2 atomes d'eau (phosphates acides ou biphosphates), par 2 atomes d'oxyde métallique et 1 atome d'eau (phosphates dits neutres), ou par 3 atomes d'oxyde métallique (phosphates dits basiques). Les formules suivantes résument cette composition :

$PO^5, \left\{\begin{matrix}2HO\\MO\end{matrix}\right\}$ phosphates acides ou biphosphates.

$PO^5, \left\{\begin{matrix}2MO\\HO\end{matrix}\right\}$ phosphates dits neutres.

$PO^5, \ 3MO$ phosphates dits basiques.

Les phosphates à base de métal alcalin sont seuls solubles dans l'eau ; les solutions des sels neutres ou basiques bleuissent le tournesol. Tous les autres phosphates sont

peu solubles ou insolubles dans l'eau, mais solubles dans les acides chlorhydrique et nitrique.

La *chaleur* rouge modifie la plupart des phosphates, surtout ceux à base de métal alcalin, en produisant des *pyrophosphates* ($PO^5,2MO$), des *métaphosphates* (PO^5,MO) ou d'autres sels qui diffèrent, par certaines propriétés, des phosphates tribasiques. L'effet de la chaleur consiste principalement dans l'expulsion de l'eau basique contenue dans les phosphates : lorsqu'on calcine par exemple le phosphate de soude ordinaire, qui renferme, à l'état cristallisé,

$$PO^5,\left\{\begin{matrix}2NaO\\HO\end{matrix}\right\}+24aq.,$$

ce sel perd non-seulement ses 24 atomes d'eau de cristallisation, mais encore son atome d'eau basique ; redissous dans l'eau, après avoir été calciné, il ne reprend pas cette eau basique, mais on obtient un nouveau sel, le pyrophosphate de soude, contenant, à l'état cristallisé,

$$PO^5,2NaO+10aq.$$

Le biphosphate de soude ordinaire :

$$PO^5,\left\{\begin{matrix}NaO\\2HO\end{matrix}\right\}+2\ aq.$$

se comporte d'une manière semblable, si, au lieu de lui enlever simplement son eau de cristallisation, on le chauffe jusqu'à la fusion, de manière à expulser aussi les 2 atomes d'eau basique qu'il renferme : il se produit alors un autre sel, le métaphosphate de soude,

$$PO^5,NaO,$$

qui se présente sous la forme d'une masse gommeuse, incristallisable et déliquescente.

144. Nous ne nous occuperons, d'une manière spéciale,

ni des pyrophosphates, ni des métaphosphates : ces sels d'ailleurs, passent de nouveau à l'état de phosphates ordinaires ou tribasiques, lorsqu'on les chauffe avec des acides, surtout avec de l'acide sulfurique concentré ; la même transformation a lieu si l'on fait fondre les pyrophosphates et les métaphosphates avec du carbonate de soude.

Au *chalumeau*, dans la flamme extérieure, les phosphates donnent une coloration vert bleuâtre après avoir été humectés d'un peu d'acide sulfurique concentré.

La solution des phosphates à base de métal terreux, dans un acide, précipite les phosphates terreux par la saturation avec un *alcali*.

Le *chlorure de baryum* précipite la solution aqueuse des phosphates neutres ou basiques en blanc, soluble dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide nitrique, peu soluble dans le chlorhydrate d'ammoniaque. Ce précipité renferme $PO^5,2BaO,HO$, dans le cas où le phosphate employé contient 2 atomes d'oxyde métallique (de potasse, de soude ou d'ammoniaque) ; il se compose de $PO^5,3BaO$, dans le cas où le phosphate employé contient lui-même 3 atomes d'oxyde métallique.

Le *sulfate de magnésie* précipite les phosphates neutres en blanc floconneux (phosphate de magnésie, $PO^5,2MgO,HO$) ; ce précipité ne se produit que dans les liqueurs concentrées ; si les liqueurs sont trop étendues pour qu'il se forme à froid, on le voit apparaître par l'ébullition. Les phosphates basiques, même en solution étendue, donnent avec le sulfate de magnésie un précipité blanc de phosphate de magnésie basique, $PO^5,3MgO$. Si, avant d'ajou-

ter le sel magnésien à la solution du phosphate, on mélange celle-ci avec de l'*ammoniaque* libre ou carbonatée, le précipité n'est plus floconneux, mais il est cristallin et se compose alors de phosphate de magnésie et d'ammoniaque, $PO^5,2MgO,NH^4O$. Celui-ci se dépose promptement ; il est insoluble dans l'ammoniaque et dans le chlorhydrate d'ammoniaque, mais il se dissout aisément dans les acides, même dans l'acide acétique. Il se produit même dans des solutions étendues ; il apparaît alors surtout par l'agitation du mélange.

Le *nitrate d'argent* précipite la solution des phosphates neutres ou basiques en jaune clair (phosphate d'argent, $PO^5,3AgO$), soluble dans les acides. Lorsque les phosphates neutres ou acides ont été calcinés, ils sont transformés en pyrophosphates ou en métaphosphates, et alors leur solution précipite le nitrate d'argent en blanc (PO^5, $2AgO$ ou PO^5,AgO). Si l'on précipite un phosphate neutre ($PO^5,2MO,HO$) par du nitrate d'argent, la liqueur où s'est formé le précipité rougit le tournesol et contient de l'acide nitrique libre, ainsi que l'indique l'équation suivante :

$$\left.\begin{array}{c}\underbrace{PO^5,\left\{\begin{array}{l}2NaO\\HO\end{array}\right\}}_{\text{phosphate de soude neutre}}\\ +\underbrace{3(NO^5,AgO)}_{\text{nitrate d'argent.}}\end{array}\right\}=\left\{\begin{array}{c}\underbrace{PO^5,3AgO}_{\text{phosphate d'argent.}}\\ +\underbrace{2(NO^5,NaO)}_{\text{nitrate de soude.}}\\ +\underbrace{NO^5,HO}_{\text{acide nitrique.}}\end{array}\right.$$

L'*acétate de plomb* donne, dans les solutions neutres ou alcalines des phosphates, un précipité blanc de phosphate de plomb ($PO^5,3PbO$), peu soluble dans l'acide acétique ;

ce précipité fond au chalumeau, sur le charbon, dans la flamme intérieure, en donnant une perle incolore et transparente qui prend, par le refroidissement, des facettes dodécaèdres.

Si l'on ajoute de *l'acétate de potasse* à la solution légèrement acide d'un phosphate, puis une goutte de *perchlorure de fer*, on obtient, surtout à chaud, un précipité blanc jaunâtre et gélatineux de phosphate de fer au maximum. Pour faire cette réaction, il faut éviter avec soin l'emploi d'un excès de perchlorure, car l'acétate de fer qu'il produit, par double décomposition avec l'acétate de potasse, colore la solution en rouge et dissout légèrement le phosphate de fer.

Lorsqu'on ajoute quelques gouttes d'une solution de *molybdate d'ammoniaque* à la solution chlorhydrique ou nitrique d'un phosphate, et qu'on fait bouillir le mélange, il se produit aussitôt une coloration d'un jaune vif, tirant un peu sur le vert, ainsi qu'un précipité jaune, pour peu que les liqueurs soient concentrées ; la coloration jaune disparaît en partie par le refroidissement.

Sont caractéristiques pour les phosphates : les réactions du nitrate d'argent, du sulfate de magnésie en présence de l'ammoniaque, et surtout du molybdate d'ammoniaque.

145. Le phosphate de chaux ($PO^5,3CaO$), contenu dans les *os des animaux*, sert de matière première pour la préparation des autres phosphates. On trouve, en outre, dans la nature, les phosphates suivants :

L'*apatite*, combinaison de phosphate de chaux et de fluorure de calcium ($3[PO^5,3CaO] + CaF$), en masses

presque toujours cristallisées, dans le granite, dans les mines d'étain de Cornouailles, dans les filons de fer oxydulé d'Arendal en Norvége, etc.

La *wagnérite*, combinaison de phosphate de magnésie et de fluorure de magnésium ($PO^5,3MgO + MgF$), en cristaux très rares, dans le schiste argileux de Salzbourg.

La *wawellite*, combinaison de phosphate d'alumine et de fluorure d'aluminium ($3PO^5,4Al^2O^3 + Al^2F^3 + 18aq$), en globules radiés, jaunes ou verdâtres, particulièrement dans le Devonshire.

La *hureaulite*, la *triphylline*, la *triplite*, composant des phosphates de manganèse, en proportions différentes.

La *vivianite*, le *fer azuré*, la *dufrénite*, composant des phosphates de fer, en proportions différentes, tantôt blancs, tantôt verts ou bleus.

Le *plomb phosphaté*, combinaison de phosphate de plomb et de chlorure de plomb ($3[PO^5,3PbO] + PbCl$), en cristaux verts ou bruns.

La *libéthénite* ou phosphate de cuivre.

Le phosphate le plus employé dans les laboratoires de chimie est le sel neutre à base de soude.

146. **Acide borique.** — L'acide borique cristallisé ($BO^3,3HO$) constitue des paillettes brillantes, incolores, solubles dans l'eau et dans l'alcool, rougissant le tournesol et brunissant le curcuma. Lorsqu'on évapore une solution aqueuse d'acide borique, il se volatilise beaucoup d'acide avec les vapeurs; la déperdition est encore plus grande avec une solution d'acide borique dans l'alcool.

L'acide anhydre (BO^3) forme une masse vitreuse incolore.

Les borates à base de métal alcalin sont les seuls qui se dissolvent aisément dans l'eau. Ces solutions ont une réaction alcaline. Le borax du commerce est un biborate de soude ($2BO^3,NaO$).

La *chaleur* rouge ne décompose pas les borates. Les borates alcalins, étant fondus avec des oxydes métalliques, dissolvent ceux-ci en donnant des verres souvent colorés.

L'*acide sulfurique*, ajouté à chaud à la solution très concentrée d'un borate, donne, par le refroidissement de la liqueur, des paillettes brillantes d'acide borique.

L'*alcool*, versé sur l'acide borique libre ou sur un borate mêlé d'acide sulfurique concentré, brûle, quand on l'allume, avec une flamme verte, surtout par l'agitation du mélange préalablement chauffé.

Le *chlorure de baryum* donne, dans une solution de borax, quand elle n'est pas trop étendue, un précipité blanc de borate de baryte, soluble dans les acides, dans un excès de chlorure de baryum, dans le chlorhydrate d'ammoniaque, et même dans beaucoup d'eau.

Le *nitrate d'argent* donne, dans une solution concentrée de borax, un précipité blanc de borate d'argent, soluble dans l'acide nitrique, dans l'ammoniaque, et même dans beaucoup d'eau ; dans les solutions fort diluées, il produit un précipité brun d'oxyde d'argent.

Est caractéristique pour les borates : la coloration verte qu'ils communiquent à la flamme de l'alcool, après que l'acide borique en a été isolé par l'acide sulfurique.

147. L'acide borique existe en dissolution dans les

fumaroles qui se dégagent des soufflards volcaniques, en Toscane. On l'a aussi trouvé à l'état solide, en masses nacrées (*sassoline* des minéralogistes), dans l'intérieur du cratère de Vulcano.

Les borates naturels sont : le *borax* ou *tinkal*, biborate de soude, qui existe en dissolution dans plusieurs lacs de l'Inde ; la *boracite*, borate de magnésie, en petits cristaux cubiques, disséminés dans les gypses de Lunebourg et du Holstein ; l'*hydroboracite*, borate hydraté à base de magnésie et de chaux, en masses fibreuses, dans certaines localités du Caucase.

C'est avec l'acide borique naturel qu'on prépare le borax employé dans les arts, ainsi que les autres borates.

148. **Acide fluorhydrique.** — L'acide fluorhydrique (HF) est un liquide incolore, volatil, répandant à l'air des fumées acides. Il se mêle à l'eau en toutes proportions. Il est remarquable par la propriété qu'il possède de dissoudre la silice, et d'attaquer tous les silicates insolubles dans l'acide chlorhydrique, tels que le verre et la porcelaine.

Les fluorures alcalins sont solubles dans l'eau ; les fluorures terreux y sont insolubles ou très peu solubles ; les fluorures d'aluminium, de mercure, de fer, y sont très solubles; les fluorures de zinc, de plomb, de cuivre, y sont insolubles. Beaucoup de fluorures insolubles se dissolvent dans l'acide fluorhydrique.

La plupart des fluorures résistent à l'action de la *chaleur* rouge.

Le *chlorure de calcium* produit dans la solution des

fluorures neutres un précipité gélatineux et transparent de fluorure de calcium, insoluble à froid dans les acides chlorhydrique et nitrique, ainsi que dans les liqueurs alcalines.

Lorsqu'on chauffe avec de l'*acide sulfurique concentré*, dans un creuset de platine, un fluorure réduit en poudre, il dégage des vapeurs d'acide fluorhydrique qui dépolissent le verre. Pour faire cette réaction, qui est entièrement caractéristique pour les fluorures, on fait fondre un morceau de cire sur une plaque de verre, à la surface de laquelle on l'étend ensuite bien uniformément. On trace quelques caractères sur cette couche de cire, à l'aide d'un morceau de bois pointu qu'on appuie assez fortement pour mettre le verre à nu; on maintient la plaque ainsi préparée sur le creuset d'où se dégagent les vapeurs fluorhydriques, et, après l'y avoir laissé exposée pendant quelques minutes, on enlève la cire et l'on nettoie la surface de la plaque avec un peu d'éther ou d'essence de térébenthine. On trouve alors gravés dans le verre les caractères qu'on avait tracés sur la plaque.

Mêlés avec du *sable siliceux* et chauffés avec l'acide sulfurique concentré, les fluorures dégagent du gaz fluosilicique (SiF^2) qui fume à l'air, et se dissout dans l'eau en déposant de la silice gélatineuse. Cette réaction est fort sensible : on n'a qu'à chauffer le mélange dans un petit ballon à l'ouverture duquel on a fixé, au moyen d'un bouchon percé, un petit tube humecté d'eau intérieurement; le gaz, en traversant ce tube, ne tarde pas à le rendre trouble dans toute sa longueur.

149. Le *spath fluor* ou fluorure de calcium (CaF) est

la matière première avec laquelle s'obtiennent toutes les combinaisons fluorées ; il se rencontre le plus souvent en cubes, de couleurs vives et variées, dans les filons qui accompagnent les minerais d'étain, de plomb ou de cuivre.

Le fluor est aussi fréquemment associé à certains phosphates naturels (145).

150. **Acide carbonique.** — Dans les circonstances ordinaires, l'acide carbonique est anhydre (CO^2) et se présente sous la forme d'un gaz incolore, plus pesant que l'air, éteignant les corps en combustion, et troublant l'eau de chaux. L'eau, à la température ordinaire, dissout un volume de gaz acide carbonique égal au sien ; la solution a une saveur aigrelette et piquante, et abandonne tout son acide carbonique quand on la chauffe.

Il existe des carbonates neutres (CO^2,MO), des bicarbonates ($2CO^2,MO$), des sesquicarbonates ($3CO^2,2MO$) et des sous-carbonates (CO^2,nMO).

Les carbonates neutres à base de métal alcalin sont seuls solubles dans l'eau ; leur solution possède une réaction très alcaline. Les carbonates acides à base de chaux, de baryte, de strontiane, de magnésie, de fer et de manganèse sont aussi solubles dans l'eau, mais la solution se décompose par l'ébullition, en déposant du sel neutre.

La *chaleur* décompose tous les carbonates, à part ceux à base de potasse, de soude, d'ammoniaque, de baryte et de strontiane.

Les *acides* minéraux décomposent tous les carbonates avec effervescence ; le gaz dégagé est incolore, sans

odeur, et trouble l'*eau de chaux* (employée en excès). Cette réaction est caractéristique pour les carbonates. Il faut, pour décomposer les carbonates et surtout les carbonates des métaux alcalins par l'acide chlorhydrique ou nitrique, employer un excès d'acide, parce qu'en n'y mettant pas celui-ci en quantité suffisante, on n'arrive souvent qu'à former d'abord des bicarbonates, sans déterminer d'effervescence.

Les *chlorures de calcium* et *baryum* précipitent immédiatement en blanc les carbonates alcalins neutres; les bicarbonates n'en sont précipités qu'à l'ébullition.

151. On trouve dans la nature les carbonates à base de chaux (*calcaires*, *marbre*, *craie*, 115), de magnésie (*dolomies*, 115), de fer (*fer spathique*, 101), de cuivre (*malachite* et *azurite*, 91), etc.

Plusieurs carbonates se préparent artificiellement et s'emploient dans les arts, tels sont notamment les carbonates à base de soude, de potasse, de magnésie et de plomb (*céruse*).

152. **Acide silicique**. — L'acide silicique ou silice (SiO^2,xHO), précipité de ses solutions, se présente à l'état d'une masse gélatineuse, soluble dans les acides et dans les alcalis. La calcination le transforme en silice anhydre (SiO^2), qui se présente sous la forme d'un sable blanc, non cristallin, insoluble dans les acides (à l'exception de l'acide fluorhydrique), soluble dans les alcalis caustiques et carbonatés par l'ébullition et surtout par la fusion.

Ces caractères sont ceux que présente aussi la silice

anhydre que l'on rencontre dans la nature (*quartz*, *cristal de roche*).

Au *chalumeau*, avec le sel de phosphore, cette silice donne une perle incolore, où elle reste suspendue sous la forme d'une masse opaque, qu'on voit surtout quand la perle est encore rouge; avec le carbonate de soude, on obtient une perle incolore, en même temps qu'un dégagement d'acide carbonique.

Les silicates alcalins à excès de base sont seuls solubles dans l'eau. Les autres silicates sont insolubles; quelques-uns se dissolvent dans l'acide chlorhydrique. Tous les silicates deviennent solubles quand on les fait fondre avec un excès de carbonate alcalin.

Tous les silicates sont indécomposables par la *chaleur* rouge.

Les solutions concentrées des silicates alcalins précipitent, par les *acides*, de la silice à l'état gélatineux; si les solutions sont étendues, la silice reste en dissolution, mais si l'on évapore à siccité, et qu'on reprenne par l'eau, la silice reste à l'état de sable blanc.

L'insolubilité de la silice anhydre dans tous les acides (à l'exception de l'acide fluorhydrique), et la manière dont elle se comporte au chalumeau, sont caractéristiques pour les silicates.

153. Les silicates composent la plupart des minéraux que les anciens minéralogistes désignaient sous le nom de *pierres*. Ils présentent deux groupes distincts : les silicates anhydres et les silicates hydratés. Les premiers sont, en général, durs, insolubles dans les acides, et pour la plupart inattaquables par ces réactifs. Les seconds, au

contraire, presque tous tendres, sont rayés par une pointe d'acier, et se dissolvent avec facilité dans les acides.

α. Parmi les silicates naturels qui se décomposent par l'acide chlorhydrique, en mettant en liberté de la silice gélatineuse, on remarque :

La *mésotype* ou *natrolithe*, silicate hydraté à base de soude et d'alumine ; la *mésolite*, silicate hydraté à base de soude, de chaux et d'alumine ; la *scolézite*, silicate hydraté à base de chaux et d'alumine. Ces trois minéraux se trouvent en aiguilles ou en masses circulaires et radiées dans les terrains volcaniques de l'Auvergne, d'Islande, etc. On les comprend quelquefois sous la dénomination de *zéolithes radiées.*

La *stilbite*, silicate hydraté à base de chaux et d'alumine, avec de petites quantités de soude, se trouve également dans les roches volcaniques, en lamelles cristallines ou en masses fibreuses et mamelonnées d'un blanc laiteux.

L'*apophyllite*, silicate hydraté à base de chaux et de potasse, se trouve en masses lamelleuses ou en cristaux dans les roches volcaniques des îles Feroë et de l'Islande.

L'*analcime*, silicate hydraté à base de soude et d'alumine, se présente en cristaux dérivés du cube, couleur de chair, et disséminés dans les basaltes du Vésuve et du Tyrol.

La *leucite* ou *amphigène*, silicate de potasse et d'alumine, cristallisé en trapézoèdres, d'un blanc laiteux, dans les laves de la Somma et d'Albano, près de Rome, etc.

La *laumonite* ou *zéolithe efflorescente*, silicate hydraté à base de chaux et d'alumine, en cristaux allongés, d'un

blanc laiteux, dans la mine de Huelgoat en Bretagne.

La *chabasie*, silicate hydraté à base de chaux et d'alumine (avec de la soude et de la potasse), cristallisé en rhomboèdres obtus très voisins du cube (de là le nom de *zéolithe cubique* donné à ce minéral par les anciens minéralogistes); sa couleur est d'un blanc laiteux ou d'un blanc rougeâtre; elle se trouve dans les amygdaloïdes d'Oberstein en Prusse rhénane.

La *brewstérite*, silicate à base de baryte, de strontiane et d'alumine, en cristaux blancs, d'un éclat vitreux.

La *dioptase*, silicate hydraté à base de cuivre, en prismes hexagones, d'une belle couleur émeraude.

L'*écume de mer* ou *magnésite*, silicate hydraté à base de magnésie, analogue à la craie par ses caractères extérieurs, appartenant aux formations tertiaires d'eau douce ainsi qu'aux terrains serpentineux.

Le *labradorite*, silicate à base de chaux, de soude et d'alumine, en masses lamellaires, d'un gris de cendre, offrant souvent des reflets colorés très variés, dans les roches basaltiques du Labrador.

β. Les silicates suivants ne sont pas décomposés par l'acide chlorhydrique :

Les *feldspaths*, silicates à base d'alumine et de potasse, de soude, de chaux ou de lithine, formant la base de la plupart des roches composées qu'on trouve dans les terrains de cristallisation.

Les *pyroxènes*, silicates à base de chaux et de magnésie, ou de chaux et de fer ou de manganèse, différemment colorés et cristallisés, formant des veines ou des filons dans les roches de cristallisation.

Les *amphiboles*, silicates semblables aux pyroxènes, renfermant les mêmes bases, mais dans des proportions différentes.

Le *péridot*, silicate à base de magnésie et de fer, substance vitreuse, le plus souvent verte, en rognons ou en grains disséminés dans les basaltes de l'Auvergne et du Vivarais.

Les *micas*, silicates à base de magnésie, de potasse, de lithine, d'alumine, de fer, en proportions très variables, différemment colorés, en feuillets très brillants, élastiques et susceptibles de se diviser. Ils entrent dans la composition des granites, des gneiss, des micaschistes, etc.

Les *tourmalines*, silicates à base de chaux, de magnésie, de potasse, de soude, d'alumine, en proportions très variables, le plus souvent avec de l'acide borique, en cristaux ordinairement noirs, disséminés dans toutes les roches cristallines, et remarquables en ce qu'ils acquièrent par la chaleur l'électricité polaire.

Les *épidotes*, silicates à base de chaux et d'alumine, ou de fer et d'alumine, en prismes allongés, formant des masses bacillaires, grisâtres ou d'un vert foncé, dans les terrains granitiques des Alpes et de beaucoup d'autres localités.

Les *grenats*, silicates à base de chaux et d'alumine, ou de fer et d'alumine, ou de manganèse et d'alumine, cristallisés en dodécaèdres rhomboïdaux, différemment colorés, et abondamment disséminés dans les diverses roches de cristallisation, telles que les micaschistes, les gneiss, les roches serpentineuses, etc.

Les *serpentines*, silicates de magnésie combinés avec des hydrates à même base, en masses compactes, tendres, vertes ou noires, dans toutes les positions géologiques, en Bretagne, en Limousin, dans les Pyrénées, etc. Elles sont en partie attaquées par les acides. Les *diallages* sont analogues aux serpentines.

Le *talc*, silicate de magnésie, de couleur verdâtre, le plus souvent feuilleté, susceptible de se diviser en lames minces, se rencontrant en amas ou en filons dans différentes roches de cristallisation.

L'*amiante* ou *asbeste*, silicate de magnésie, tantôt hydraté, tantôt anhydre, en fibres plus ou moins fines, dans les dépôts de serpentine.

La *pierre ponce*, silicate dont la composition, mal définie, est semblable à celle du feldspath ; elle se trouve en fragments plus ou moins volumineux dans les dépôts trachytiques. Les *obsidiennes* sont des silicates vitreux, le plus souvent noirs, qui se trouvent dans les mêmes endroits.

Les *verres*, les *cristaux*, les *porcelaines*, les *poteries* de toute espèce sont des silicates, plus ou moins mélangés, à base de chaux, de soude, de potasse, de plomb, d'alumine, etc.

DEUXIÈME GROUPE.

Acides dont les solutions neutres ne précipitent pas par le chlorure de baryum, mais précipitent par le nitrate d'argent.

154. **Acide sulfhydrique.** — L'acide sulfhydrique (HS) est un gaz incolore, d'une odeur d'œufs pourris, soluble dans l'eau ; il est inflammable, et brûle avec une

flamme bleue, en répandant l'odeur du soufre en combustion (acide sulfureux).

Les sulfures alcalins et les sulfures terreux (quatrième et cinquième groupes de métaux) sont solubles dans l'eau, et ont une réaction alcaline; ce sont les sulfures à base d'ammonium, de potassium, de sodium, de baryum, de strontium, de calcium et de magnésium. Les autres sulfures sont insolubles dans l'eau; ceux des métaux du troisième groupe se dissolvent dans l'acide chlorhydrique, les uns dans l'acide déjà étendu (ceux de manganèse, de zinc, de fer), les autres (ceux de nickel et de cobalt) seulement dans l'acide concentré et bouillant. Les sulfures des premier et deuxième groupes (à base de plomb, argent, mercure, cadmium, cuivre, bismuth, étain, antimoine, arsenic, or, platine) se dissolvent soit dans l'acide chlorhydrique concentré et bouillant, soit dans l'acide nitrique, soit dans l'eau régale. Les sulfures de mercure ne se dissolvent que dans ce dernier agent.

La plupart des sulfures résistent à l'action d'une forte *chaleur*, hors du contact de l'air; il en est cependant, notamment les polysulfures, qui dégagent alors du soufre. Par le grillage à l'air, ils donnent tantôt du gaz sulfureux, tantôt du sulfate. Le sulfure de mercure (HgS) est volatil sans décomposition.

Au *chalumeau*, dans le feu d'oxydation, beaucoup de sulfures brûlent avec une flamme bleue, en dégageant du gaz sulfureux.

La solution aqueuse des sulfures précipite en noir le *nitrate d'argent* et l'*acétate de plomb*.

Les sulfures alcalins et terreux, ainsi que ceux à base

de fer, de manganèse et de zinc, sont décomposés par les *acides* minéraux étendus, avec dégagement de sulfure d'hydrogène, reconnaissable à son odeur, et à son action sur une bande de papier humectée d'*acétate de plomb*, qu'il noircit. (Lorsque les combinaisons appartiennent à un degré supérieur de sulfuration, les acides produisent en même temps un trouble laiteux ou un dépôt blanc de soufre.)

Les autres sulfures se dissolvent dans l'*acide nitrique* bouillant, dans l'*eau régale*, ou dans l'*acide chlorhydrique additionné de chlorate de potasse*, avec formation d'acide sulfurique, et quelquefois avec dépôt de soufre.

Fondus avec du *carbonate de soude*, les sulfures insolubles donnent une masse qui, humectée d'eau et placée sur une pièce d'argent y produit une tache noire; les sulfures solubles donnent cette réaction sans qu'on ait besoin de les chauffer avec le carbonate de soude.

Sont caractéristiques pour les sulfures : l'odeur de l'hydrogène sulfuré qu'on en dégage par les acides, leurs réactions avec les sels de plomb ou d'argent, ainsi qu'au chalumeau.

155. On trouve dans la nature un grand nombre de sulfures : les *pyrites*, les *blendes*, les *galènes* des minéralogistes sont des sulfures à base de fer, de zinc, de plomb, etc. Nous en avons parlé en nous occupant des métaux. La plupart des eaux minérales sulfureuses doivent leurs propriétés à des sulfures de calcium, de sodium ou de magnésium.

Parmi les sulfures qui sont obtenus artificiellement, il faut citer : le *foie de soufre*, mélange de sulfure de potas-

sium et de sulfate de potasse, avec lequel on prépare les bains sulfureux (dits de Baréges) ; le *vermillon* ou sulfure de mercure rouge, qu'on emploie dans la peinture, etc.

156. **Acide chlorhydrique.** — L'acide chlorhydrique (HCl) est un gaz incolore, fort acide, répandant à l'air d'abondantes fumées suffocantes. Il est excessivement soluble dans l'eau.

Les chlorures neutres sont, en général, solubles dans l'eau, à l'exception du chlorure d'argent, du protochlorure de mercure, et du chlorure de plomb ; les sous-chlorures sont insolubles dans l'eau, mais solubles dans les acides.

La *chaleur* volatilise beaucoup de chlorures (de mercure, d'antimoine, de zinc, d'arsenic, d'étain) ; d'autres chlorures se décomposent au rouge.

Le *nitrate d'argent* précipite la solution des chlorures en blanc caillebotté (chlorure d'argent, AgCl), insoluble dans l'acide nitrique, fort soluble dans l'ammoniaque ; le précipité noircit à la lumière, fond à une très forte chaleur, et se prend par le refroidissement en une masse cornée.

Chauffés avec du *bioxyde de manganèse* et de l'*acide sulfurique*, la plupart des chlorures dégagent du chlore gazeux, reconnaissable à l'odeur, à la couleur et à l'action blanchissante qu'il exerce sur les matières colorantes végétales.

L'*acétate de plomb* produit, dans la solution des chlo-

rures, un précipité blanc et cristallin de chlorure de plomb (PbCl), soluble dans l'eau bouillante.

Le *protonitrate de mercure* donne un précipité blanc de protochlorure de mercure (Hg^2Cl).

La réaction des sels d'argent est caractéristique pour les chlorures.

157. Le chlorure le plus répandu dans la nature, et qui sert de matière première pour la préparation du chlore et de tous les autres chlorures, c'est le chlorure de sodium ou *sel gemme* qu'on trouve en mines presque inépuisables en France (Vic et Dieuze, département de la Meurthe), en Angleterre, en Allemagne, en Pologne (Wieliczka), et en dissolution dans l'eau de mer (la proportion du chlorure de sodium y varie de 10 à 25 millièmes), ainsi que dans toutes les sources salées.

Parmi les chlorures artificiels, les suivants méritent d'être mentionnés : les deux chlorures de mercure (*calomel*, Hg^2Cl, et *sublimé corrosif*, HgCl) employés dans l'art de guérir ; le chlorure d'antimoine ou *beurre d'antimoine* ($SbCl^3$), servant aux médecins pour cautériser certaines plaies, et aux armuriers pour bronzer les canons de fusil ; le protochlorure d'étain ou *sel d'étain* (SnCl), d'un usage fréquent dans la teinture ; le chlorure de calcium (CaCl), connu par son avidité pour l'eau et servant, dans les laboratoires de chimie, comme agent de dessiccation, etc.

158. **Acide bromhydrique.** — L'acide bromhydrique (HBr) est un gaz qui présente des caractères semblables à ceux de l'acide chlorhydrique.

Les bromures présentent la plus grande analogie avec

les chlorures, sous le rapport de la solubilité, et de la manière dont ils se comportent avec la chaleur.

Le *nitrate d'argent* donne, dans la solution des bromures, un précipité jaunâtre de bromure d'argent (AgBr), insoluble dans l'acide nitrique, et peu soluble dans l'ammoniaque; le précipité se colore en violet à la lumière.

Le *chlore* décompose les bromures; quand on ajoute de l'eau chlorée à un bromure, le liquide se colore en jaune rougeâtre par du brome mis en liberté, dont on peut s'emparer en agitant le liquide avec de l'éther.

L'*acide nitrique* décompose les bromures (à l'exception de ceux de mercure et d'argent) en isolant du brome, qui colore le liquide en jaune rougeâtre. Le brome mis en liberté colore en jaune l'empois d'amidon.

Chauffés avec de l'*acide sulfurique* et du *bioxyde de manganèse*, la plupart des bromures dégagent du brome en vapeurs jaune rougeâtre.

Les réactions du nitrate d'argent, du chlore et de l'acide nitrique sont caractéristiques pour les bromures.

159. Les bromures à base de sodium, de calcium ou de magnésium sont contenus en petite quantité dans l'eau de mer et dans l'eau des sources salées. On a aussi trouvé du bromure d'argent au Mexique et à Huelgoat en Bretagne.

160. **Acide iodhydrique.** — L'acide iodhydrique (HI) est un gaz semblable aux acides chlorhydrique et bromhydrique. Sa solution aqueuse est incolore; mais elle brunit rapidement à l'air en mettant de l'iode en liberté qui se dissout dans l'acide iodhydrique.

Les iodures métalliques présentent beaucoup de rapports avec les chlorures et les bromures; cependant il existe un plus grand nombre d'iodures insolubles dans l'eau (notamment les iodures de cuivre au minimum, de mercure au minimum et au maximum, d'argent, de plomb). Ils sont sans odeur et souvent d'une belle couleur.

La *chaleur* volatilise plusieurs iodures.

Le *nitrate d'argent* donne dans la solution des iodures un précipité jaune clair d'iodure d'argent (AgI), insoluble dans l'acide nitrique étendu, et presque insoluble dans l'ammoniaque.

Le *bichlorure de mercure* précipite en jaune (biiodure de mercure, HgI), et le précipité se transforme en peu d'instants en une poudre cristalline d'un beau rouge, soluble dans un excès d'iodure alcalin, dans un excès de bichlorure de mercure, et dans l'acide chlorhydrique.

Le *protonitrate de mercure* donne un précipité jaune verdâtre de protoiodure de mercure (Hg^2J).

Un mélange de *sulfate de cuivre* et de *protosulfate de fer* précipite du protoiodure de cuivre (Cu^2J) d'un blanc sale, tandis que le liquide se colore en brun par de l'iode mis en liberté. L'addition d'un peu d'ammoniaque favorise la précipitation de l'iode. Ni les chlorures, ni les bromures ne présentent cette réaction avec un mélange de sulfate de cuivre et de sulfate de fer.

L'*eau chlorée* colore en jaune la solution des iodures, en mettant de l'iode en liberté, et le liquide bleuit alors par l'*empois d'amidon*. Cette réaction est fort sensible et décèle les moindres quantités d'iode. Les iodures seuls,

bien entendu, ne la présentent pas. L'eau chlorée qu'on emploie pour mettre l'iode en liberté doit y être versée avec beaucoup de précaution, car si on la verse en excès sur l'iodure il se produit un chlorure d'iode qui ne bleuit pas l'empois d'amidon.

Chauffés avec l'*acide nitrique*, les iodures secs dégagent des vapeurs rutilantes et des vapeurs violettes d'iode. Si l'on ajoute l'acide nitrique à la solution d'un iodure, l'iode devient libre et colore alors en bleu l'*empois d'amidon.*

Chauffés avec un mélange d'*acide sulfurique* et de *bioxyde de manganèse*, les iodures dégagent des vapeurs violettes d'iode. L'acide sulfurique concentré peut seul déjà dégager des vapeurs d'iode, si on le chauffe avec un iodure ; alors il se produit en même temps de l'acide sulfureux. Lorsque l'iode est en très petite quantité, il est impossible de le reconnaître à la couleur de sa vapeur, et il faut alors employer l'empois d'amidon. Le moyen le plus sûr pour découvrir l'iode dans une substance non dissoute consiste à y verser de l'acide sulfurique concentré, après l'avoir mise dans un petit ballon, qu'on ferme ensuite légèrement avec un bouchon, auquel on a suspendu une bande de papier enduite d'un peu d'empois d'amidon ; cette bande se colore en bleu, dans l'espace de quelques heures, pour peu que la matière contienne de l'iode.

Une solution de *nitrate* ou de *chlorure de palladium* produit, dans la solution des iodures, un précipité noir d'iodure de palladium (PdJ).

Les réactions de l'acide chlorhydrique, de l'acide ni-

trique avec l'empois d'amidon, et des sels de palladium, sont caractéristiques pour les iodures.

161. Les iodures à base de potassium, de sodium, de calcium et de magnésium se rencontrent en petite quantité dans l'eau de mer et dans l'eau de plusieurs sources salées. On les trouve en quantité plus notable dans les cendres des fucus qui croissent sur les bords de la mer.

L'iodure d'argent constitue un minéral jaune assez fréquent au Chili.

TROISIÈME GROUPE.

Acides dont les solutions ne précipitent ni par le chlorure de baryum ni par le nitrate d'argent.

162. **Acide nitrique.** — L'acide nitrique (NO^5,HO) est un liquide incolore, fumant à l'air, coloré en rouge ou en jaune lorsqu'il contient de l'acide nitreux ; il détruit promptement les matières organiques, et colore beaucoup d'entre elles en jaune foncé. L'acide nitrique anhydre (NO^5,NO^5) se présente sous la forme de cristaux assez altérables, bouillant à 45 degrés.

Les nitrates neutres (NO^5,MO) sont tous solubles dans l'eau ; quelques sous-nitrates (NO^5,nMO) y sont insolubles, mais ils se dissolvent dans les acides.

La *chaleur* rouge les décompose avec dégagement d'oxygène et de vapeurs rutilantes.

Quand on projette un nitrate sur des *charbons ardents*, ou qu'on introduit un morceau de papier ou toute autre substance organique dans un nitrate maintenu en fusion, il s'effectue une vive déflagration.

Quand on verse de l'*acide sulfurique concentré* dans la solution d'un nitrate, et qu'on jette dans le mélange refroidi un cristal de *protosulfate de fer*, on le voit s'entourer d'une auréole brune ou noire. Cette coloration est due à une combinaison particulière du bioxyde d'azote avec le sulfate de fer; le bioxyde d'azote provient lui-même d'une désoxydation de l'acide nitrique libre en présence d'une autre portion de sel de fer. Pour bien apercevoir cette coloration, il faut éviter d'agiter la matière et surtout de la chauffer.

Si l'on ajoute une goutte d'une *solution d'indigo* à la solution d'un nitrate, de manière à la colorer en bleu, puis quelques gouttes d'acide sulfurique, elle se décolore par l'ébullition, l'indigo s'oxydant aux dépens de l'acide nitrique mis en liberté.

Quand on mélange un nitrate avec de la *limaille de cuivre*, et qu'on y verse de l'acide sulfurique concentré, il se développe, par la chaleur, des vapeurs rutilantes.

La déflagration sur les charbons rouges et la réaction du protosulfate de fer, sont caractéristiques pour les nitrates.

163. On trouve les nitrates, particulièrement ceux à base de chaux, de potasse, de magnésie, dans tous les lieux habités, sombres et humides, dans les écuries, les caves, les bergeries, etc. Les plantes qui croissent près des murailles, comme la pariétaire, la mercuriale, la bourrache, la buglosse, en renferment abondamment. Dans les grandes plaines de la Chine, de l'Inde, de l'Egypte, la terre est tellement pénétrée de nitrate de potasse (*salpêtre*), qu'elle donne ce sel par un simple lessivage. Le

nitrate de soude (*salpêtre du Chili*) forme des dépôts très étendus dans le Pérou et le Chili.

164. **Acide chlorique.**— L'acide chlorique à l'éta très concentré se présente sous la forme d'un liquide jaune, huileux, ayant une odeur semblable à celle de l'acide nitrique. Il rougit le tournesol, mais la couleur blanchit bientôt. Il est fort soluble dans l'eau.

Les chlorates neutres (ClO^5,MO) sont solubles dans l'eau; quelques sous-chlorates y sont insolubles, mais solubles dans les acides dilués.

La *chaleur* décompose tous les chlorates, même au-dessous du rouge, en donnant de l'oxygène et du chlorure qu'on reconnaît par les sels d'argent.

Sur les *charbons incandescents*, les chlorates se comportent comme les nitrates; il est même des chlorates qui détonent violemment par le choc en présence des corps combustibles.

L'*acide sulfurique concentré* colore les chlorates en jaune, et en dégage déjà à froid des vapeurs jaunes d'acide hypochlorique (ClO^4).

Chauffés avec l'*acide chlorhydrique*, les chlorates dégagent un gaz jaune, composé d'un mélange de chlore et d'acide hypochlorique.

Avec une *solution d'indigo*, les chlorates se comportent comme les nitrates.

Sont caractéristiques pour les chlorates : la déflagration sur les charbons rouges, le dégagement du gaz hypochlorique par l'acide sulfurique et la formation des chlorures par la calcination. La manière la plus sûre de

découvrir les chlorates, consiste à calciner au rouge la matière qu'on examine, et à faire sur le résidu les réactions qui caractérisent les chlorures.

Tous les chlorates sont des produits artificiels. Le chlorate de potasse est particulièrement employé dans les laboratoires de chimie pour la préparation de l'oxygène.

B. *Acides organiques.*

165. Les acides organiques, pris en considération dans ce livre, peuvent être divisés en deux groupes :

Premier groupe : Acides pouvant être volatilisés par l'ébullition de leurs sels avec l'acide sulfurique étendu. Il comprend : les *acides cyanhydrique*, *acétique*, *formique* et *benzoïque*.

Deuxième groupe : Acides ne pouvant pas être volatilisés par l'ébullition de leurs sels avec l'acide sulfurique étendu. Il comprend : les *acides oxalique*, *tartrique*, *citrique* et *malique*.

166. **Acide cyanhydrique.** — L'acide cyanhydrique (HC^2N ou HCy) forme un liquide très volatil et incolore, dont la vapeur est combustible et brûle avec une flamme bleuâtre. Il possède une odeur rappelant celle des amandes amères, et constitue un poison extrêmement violent. Il se décompose promptement à l'état de pureté en déposant une matière brune. L'acide étendu d'eau ou d'alcool est plus stable.

Les cyanures alcalins et terreux sont solubles dans l'eau ; ils ne se décomposent pas par la *chaleur* hors du

contact de l'air. Les autres cyanures sont insolubles dans l'eau, et se décomposent par la chaleur en donnant du métal ou du carbure.

Si l'on fait fondre l'*oxyde* de *plomb*, de *cuivre*, d'*antimoine*, d'*étain*, etc., avec un cyanure alcalin, ces oxydes se réduisent à l'état métallique.

Avec les *acides minéraux*, notamment avec l'acide sulfurique, la plupart des cyanures dégagent de l'acide cyanhydrique, reconnaissable à l'odeur d'amandes amères.

Beaucoup de cyanures métalliques sont difficilement décomposés par les *acides minéraux*, les acides chlorhydrique et sulfhydrique exceptés; ils se dissolvent par contre dans les cyanures alcalins.

Le *nitrate d'argent* donne dans la solution des cyanures un précipité blanc de cyanure d'argent (AgCy), soluble dans le cyanure de potassium, peu soluble dans l'ammoniaque, insoluble dans l'acide nitrique, se décomposant par la chaleur rouge en gaz cyanogène (brûlant avec une flamme pourpre) et en argent métallique.

Lorsqu'on mélange un cyanure alcalin avec du *sulfate ferroso-ferrique*, puis avec de l'acide chlorhydrique, la liqueur est colorée par du bleu de Prusse. Pour reconnaître par cette réaction l'acide cyanhydrique libre, il faut préalablement ajouter de la potasse à la liqueur.

Les réactions précédentes ne sont pas applicables au *cyanure de mercure*. Pour obtenir avec ce sel les réactions des cyanures, il faut d'abord en séparer le mercure. La réaction du bleu de Prusse se produit si l'on ajoute au cyanure de mercure de l'acide chlorhydrique et du fer

métallique qui précipite le mercure ; on y verse ensuite de la potasse, puis de l'acide chlorhydrique qui dissout le précipité d'oxyde ferroso-ferrique, en laissant le bleu de Prusse en suspension dans le liquide.

Lorsqu'on ajoute un excès de potasse à une solution d'acide cyanhydrique, puis de l'oxyde de mercure en poudre fine, celui-ci se dissout aussi aisément que dans l'acide cyanhydrique libre.

Les *cyanures doubles* ne donnent pas non plus toutes les réactions des cyanures simples ; toutefois ils dégagent de l'acide cyanhydrique quand on les distille avec l'acide sulfurique.

Le *ferrocyanure de potassium* (2CyFe,4CyK) précipite les sels de fer au maximum en bleu foncé, les sels de cuivre en marron, les sels de fer au minimum en blanc, bleuissant à l'air. Il n'est pas précipité par le sulfhydrate d'ammoniaque.

Le dégagement de l'acide cyanhydrique par les acides minéraux et la formation du bleu de Prusse par les sels de fer sont caractéristiques pour les cyanures.

Tous les cyanures sont des produits artificiels. Le cyanure de potassium et le ferrocyanure de potassium sont les cyanures les plus employés dans les arts et dans les laboratoires de chimie.

167. **Acide acétique.** — L'acide acétique hydraté ($C^4H^3O^3$,HO) se présente sous la forme de cristaux incolores, feuilletés et transparents, qui fondent à 17 degrés en un liquide incolore, très acide et d'une forte odeur piquante. La chaleur le volatilise entièrement (à 120°)

sans le décomposer ; sa vapeur est combustible et brûle avec une flamme bleue. Il se mêle en toutes proportions avec l'eau et l'alcool.

L'acide acétique anhydre ($C^4H^3O^3,C^4H^3O^3$) est un liquide incolore, bouillant à 137°,5, et d'une odeur très forte qui excite le larmoiement ; versé dans l'eau, il tombe au fond et ne s'y dissout que par l'agitation ou si l'on chauffe légèrement le liquide.

La plupart des acétates sont solubles dans l'eau e l'alcool ; la plupart sont même fort solubles dans l'eau.

La *chaleur* rouge les décompose en donnant, entre autres produits, de l'acide acétique et de l'acétone, et en laissant du métal, de l'oxyde, ou du carbonate mélangé de charbon.

Chauffés avec de l'*acide sulfurique* dilué, les acétates dégagent de l'acide acétique, reconnaissable à son odeur piquante ; chauffés avec de l'acide sulfurique concentré et de l'alcool, ils dégagent de l'éther acétique reconnaissable à son odeur agréable.

Chauffés avec de l'*acide arsénieux* et un alcali caustique fixe en poudre bien desséchée, les acétates dégagent du cacodyle (arséniure de méthyle), remarquable par son odeur repoussante.

Le *perchlorure de fer*, mélangé avec un acétate neutre, prend une teinte rouge foncée ; l'acide acétique libre ne donne pas cette réaction.

Le *nitrate d'argent* produit, dans les acétates neutres, un précipité blanc cristallin d'acétate d'argent ($C^4H^3O^3$, AgO), peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante.

Le *protonitrate de mercure* produit, dans l'acide acétique et dans les acétates neutres, un précipité blanc cristallin d'acétate de mercure ($C^4H^3O^3,Hg^2O$), que l'eau bouillante décompose en partie en séparant du mercure métallique.

Quand on distille une acétate avec de l'acide sulfurique étendu, et qu'on met la liqueur distillée en digestion avec un excès d'*oxyde de plomb*, on obtient une solution de sous-acétate à réaction alcaline.

Sont caractéristiques pour les acétates : l'odeur et la volatilité de l'acide acétique qu'on en expulse par l'acide sulfurique, les réactions du perchlorure de fer et de l'acide arsénieux.

Tous les acétates sont des produits factices : l'acétate de plomb (*sel de Saturne*), l'acétate et le sous-acétate de cuivre (*verdet*, *vert de gris*), sont employés dans la teinture.

168. **Acide formique.** — L'acide formique (C^2HO^3,HO) est un liquide incolore d'une odeur extrêmement piquante, semblable à celle des fourmis qu'on irrite. Il est très corrosif et produit sur la peau de véritables brûlures. Il se mêle à l'eau en toutes proportions. Il est volatil sans décomposition et bout à 100° ; sa vapeur est inflammable et brûle avec une flamme bleue.

Les formiates sont solubles dans l'eau.

Chauffés avec de l'*acide sulfurique* dilué, ils dégagent de l'acide formique reconnaissable à son odeur. Lorsqu'on chauffe l'acide formique ou un formiate avec de l'acide sulfurique concentré, ils se décomposent sans

noircir en dégageant du gaz oxyde de carbone qui, allumé, brûle avec une flamme bleue. Cette réaction se conçoit si l'on considère que l'acide formique renferme les éléments de l'oxyde de carbone et de l'eau :

$$\underbrace{C^2HO^3,HO}_{\text{Acide formique.}} = \underbrace{2CO}_{\text{Oxyde de carbone.}} + \underbrace{2HO}_{\text{Eau.}}.$$

Le *nitrate d'argent* ne précipite pas l'acide formique libre, et ne précipite les formiates à base d'alcali qu'en solution concentrée. Le précipité, d'abord blanc et cristallin, se réduit rapidement à l'état métallique ; à chaud cette réduction s'opère immédiatement ; elle a lieu aussi si l'on chauffe, avec le nitrate d'argent, l'acide formique libre, même en solution étendue. L'acide formique, dans cette réaction, s'oxyde et passe à l'état d'acide carbonique :

$$\underbrace{C^2HO^3,HO}_{\text{Ac. formique.}} + \underbrace{2(NO^5,AgO)}_{\text{Nitrate d'argent.}} = \underbrace{2Ag}_{\text{Argent.}} + \underbrace{2(NO^5,HO)}_{\text{Ac. nitrique.}} + \underbrace{2CO^2}_{\text{Ac. carbonique.}}.$$

Le *nitrate de mercure* ne précipite pas l'acide formique libre ; mais, dans les solutions concentrées des formiates à base d'alcali, il produit un précipité blanc, peu soluble, de formiate de mercure ; celui-ci devient gris au bout de quelque temps, en mettant en liberté du mercure métallique. Cette réduction s'opère immédiatement à chaud, même dans des liqueurs étendues.

Le *bichlorure de mercure* étant chauffé avec l'acide formique, se réduit en donnant un précipité de protochlorure de mercure ; si la liqueur est portée en ébullition, il se produit du mercure métallique.

Le *perchlorure de fer* colore en rouge foncé la solution des formiates neutres ; lorsqu'on fait bouillir la liqueur

presque tout le fer se précipite à l'état de soı

Est caractéristique pour l'acide formique : la r tion qu'il fait éprouver aux sels d'argent et de me

L'acide formique se produit dans une foule de tions, notamment par l'oxydation des matières orga (fécule, sucre, gomme) au moyen d'un mélange d sulfurique et de peroxyde de manganèse. Il est : par les fourmis qui le projettent lorsqu'on les irr entre également dans la composition de la liqueur tique qui est contenue dans les poils des cheni d'autres insectes.

169. **Acide benzoïque.** — L'acide ben ($C^{14}H^5O^3,HO$) se présente sous la forme de pa incolores et brillantes ; celui du commerce pı généralement une légère odeur de benjoin. Il se tilise et se sublime entièrement par la chaleur, en dant des vapeurs âcres qui irritent la gorge. Il e peu soluble dans l'eau, mais il se dissout aisémen l'alcool et dans l'éther.

Les benzoates à base d'alcali ou de terre alcali solubles dans l'eau ; lorsqu'on ajoute un acide mi leur solution aqueuse, l'acide benzoïque se préc l'état cristallin.

L'*acétate de plomb* ne précipite pas immédia l'acide benzoïque libre, mais il précipite des : blancs dans la solution des benzoates à base d'al

Le *nitrate d'argent* la précipite en blanc caillebo précipité est soluble dans l'eau bouillante et se par le refroidissement en paillettes.

Le *perchlorure de fer* précipite en jaune clair la solution des benzoates.

La facilité avec laquelle l'acide benzoïque se sublime, caractérise nettement ce corps.

L'acide benzoïque se rencontre tout formé dans certaines résines, telles que le benjoin, le sang-dragon, le baume de Tolu, etc. On le trouve aussi dans le castoréum ainsi que dans l'urine putréfiée de l'homme et des animaux. Il se produit dans un grand nombre de transformations chimiques, notamment par l'oxydation de l'essence d'amandes amères au contact de l'air.

DEUXIÈME GROUPE.

Acides ne pouvant pas être volatilisés par l'ébullition de leurs sels avec l'acide sulfurique étendu.

170. **Acide oxalique.** — L'acide oxalique cristallisé ($C^2O^3,HO+aq.$) constitue des prismes à base rhombe, incolores, fort solubles dans l'eau et l'alcool, fort acides. Chauffé brusquement à l'air libre, il se volatilise en partie, en répandant des vapeurs qui excitent la toux, tandis qu'une autre partie se décompose.

On connaît des oxalates neutres (C^2O^3,MO), des bioxalates ($2C^2O^3,MO$), des quadroxalates ($4C^2O^3,MO$), et des sous-oxalates (C^2O^3,nMO).

Les oxalates à base de métal alcalin et quelques autres sont solubles dans l'eau.

Tous les oxalates se décomposent par la *calcination :* ceux à base de métal alcalin ou terreux se transforment alors en carbonates, sans déposer de charbon ; les autres

oxalates métalliques laissent soit du métal, soit de l'oxyde, suivant le degré de réductibilité de leur base.

L'*acide sulfurique* concentré, chauffé avec un oxalate sec, dégage des volumes égaux d'oxyde de carbone et d'acide carbonique (absorbable par la potasse).

Dans cette réaction, l'acide sulfurique s'empare de la base de l'oxalate et l'acide oxalique anhydre, au moment d'être mis en liberté, se décompose en ces deux gaz :

$$C^2O^3 = \underbrace{CO}_{\text{Oxyde de carbone.}} + \underbrace{CO^2}_{\text{Acide carbonique.}}$$

Si l'on n'opère pas sur trop peu de matière, on peut enflammer l'oxyde de carbone qui se dégage ; il brûle avec une flamme bleue. Le résidu ne se colore pas, si l'oxalate sur lequel on fait agir l'acide sulfurique est entièrement pur ; il prend, au contraire, une teint brune ou noire dans le cas où l'oxalate est mélangé avec une autre matière organique.

Tous les sels de *chaux*, même la solution de gypse, précipitent les oxalates neutres ou additionnés d'ammoniaque en blanc (oxalate de chaux, C^2O^3,CaO), insoluble dans les acides oxalique et acétique.

Le *chlorure de baryum* donne un précipité blanc d'oxalate de baryte (C^2O^3,BaO), soluble dans les acides minéraux.

Le *nitrate d'argent* produit un précipité blanc d'oxalate d'argent (C^2O^3,AgO), soluble dans les acides et dans l'ammoniaque. L'oxalate d'argent sec fait subitement explosion lorsqu'on le chauffe au-dessus de 140 degrés.

Les réactions des sels de chaux et de l'acide sulfu-

rique concentré sont caractéristiques pour les oxalates.

171. Plusieurs oxalates se rencontrent dans la nature. Les feuilles et les tiges de la surelle et de la grande oseille contiennent de l'oxalate acide de potasse. Les plantes qui viennent sur les bords de la mer, telles que les chénopodées, les arroches, les amarantes, contiennent de l'oxalate de soude. On trouve de l'oxalate de chaux dans les racines de rhubarbe, de curcuma, de gentiane, de valériane, et dans une foule d'autres plantes. Le même sel est contenu en grande quantité dans les lichens. Les bolets et autres champignons renferment de l'oxalate de potasse acide, ainsi que de l'oxalate de fer et de magnésie. Dans les bancs de lignite on trouve quelquefois de l'oxalate de fer (*humboldite*).

Le *sel d'oseille* ou bioxalate de potasse s'emploie comme acide faible pour décaper les métaux. On s'en sert aussi pour enlever les taches de rouille et d'encre, l'oxalate de potasse et de fer étant soluble dans l'eau.

L'acide oxalique est la matière première qui sert, dans les laboratoires de chimie, pour la préparation de tous les oxalates. On l'emploie aussi dans la fabrication des toiles peintes, comme rongeant, c'est-à-dire comme moyen de détruire le mordant sur les parties où la couleur ne doit pas prendre, et où il s'agit de conserver au tissu son premier blanc. En dissolution dans l'eau, l'acide oxalique se vend chez les épiciers sous le nom d'*eau de cuivre*, pour le nettoyage des objets de cuivre jaune ou rouge. On utilise également l'acide oxalique comme agent décolorant dans la préparation de la paille destinée à la confection des chapeaux.

172. **Acide tartrique.**—L'acide tartrique ($C^8H^4O^{10}$, 2HO) se présente sous la forme de cristaux incolores, inaltérables à l'air, d'une saveur acide agréable, fort solubles dans l'eau et l'alcool. Il fond par la chaleur (à environ 180 degrés), et répand par la calcination une odeur particulière semblable à celle du sucre brûlé. Sa solution dévie vers la droite les rayons de lumière polarisée.

Les tartrates se charbonnent par la calcination et répandent, comme l'acide tartrique, l'odeur du sucre brûlé.

Versé dans la solution d'un *sel de potasse*, l'acide tartrique donne un précipité blanc cristallin, peu soluble dans l'eau froide. Ce précipité apparaît surtout par l'agitation du mélange; il se dissout aisément dans les alcalis et les acides minéraux.

Lorsqu'on verse l'acide tartrique ou un tartrate alcalin dans la solution d'un sel d'alumine, de protoxyde de manganèse ou de sesquioxyde de fer, ces oxydes n'en sont plus précipités par l'ammoniaque ou la potasse, parce qu'il se forme alors des tartrates doubles, solubles et indécomposables par un excès d'alcali.

Le *chlorure de calcium* produit dans la solution des tartrates neutres un précipité blanc de tartrate de chaux. Les sels ammoniacaux empêchent en partie cette précipitation. Le précipité se dissout à froid dans la potasse caustique; si l'on fait bouillir la liqueur, le tartrate de chaux s'en sépare à l'état gélatineux ; il se redissout de nouveau à mesure que la liqueur se refroidit. L'acide tartrique libre ne précipite pas le chlorure de calcium.

L'*eau de chaux* produit dans la solution des tartrates neutres un précipité blanc, fort soluble dans l'acide tartrique et dans une solution de chlorhydrate d'ammoniaque. Le précipité de tartrate de chaux devient cristallin à la longue. Il se produit également si l'on verse l'eau de chaux en excès dans une solution d'acide tartrique.

Le *sulfate de chaux* ne précipite pas la solution de l'acide tartrique ; il ne précipite qu'à la longue la solution des tartrates neutres.

L'*acétate de plomb* précipite les tartrates en blanc cristallin.

Le *nitrate d'argent* les précipite en blanc caillebotté.

L'acide tartrique se rencontre fréquemment dans le règne végétal ; il est contenu, soit à l'état libre, soit sous forme de sel de potasse ou de chaux, dans les raisins, les baies de sorbier n'ayant pas atteint la maturité, les mûres, les ananas, etc. On l'emploie comme rongeant dans les fabriques d'indiennes ; on le fait également servir à la préparation des boissons rafraîchissantes.

173. L'*acide paratartrique* (ou racémique) qu'on trouve dans les tartres de certains pays, se distingue de l'acide tartrique par les caractères suivants :

Il est bien moins soluble dans l'eau ; sa solution n'exerce aucune action sur la lumière polarisée ; il renferme de l'eau de cristallisation ; il précipite immédiatement la solution du *chlorure de calcium* et du *sulfate de chaux*. Le précipité de paratartrate de chaux se dissout dans l'acide chlorhydrique et en est reprécipité par l'ammoniaque.

174. **Acide citrique.** — L'acide citrique ($C^{12}H^5O^{11}$, $3HO + 2aq$) forme des cristaux incolores, dépourvus d'odeur, mais d'une agréable saveur acide; les cristaux renferment de l'eau de cristallisation. Il est fort soluble dans l'eau et dans l'alcool; sa solution n'exerce aucune action sur la lumière polarisée. Il fond par la chaleur, et se décompose à une température élevée en répandant des vapeurs acides.

Les citrates à base d'alcali sont fort solubles dans l'eau; comme les tartrates, ils empêchent la précipitation des sels de fer, de manganèse et d'alumine par les alcalis. Calcinés, ils ne répandent pas l'odeur du sucre brûlé en se charbonnant.

Chauffés avec l'*acide sulfurique* concentré, l'acide citrique et les citrates dégagent un mélange d'oxyde de carbone et d'acide carbonique, d'abord sans se colorer, mais plus tard en noircissant et en produisant ainsi de l'acide sulfureux.

Le *chlorure de calcium* ne précipite pas la solution de l'acide citrique; mais, dans les citrates neutres à base d'alcali, il produit immédiatement un précipité blanc de citrate de chaux ($C^{12}H^5O^{11}, 3CaO$). Ce précipité, insoluble dans la potasse, se dissout aisément dans le chlorhydrate d'ammoniaque; la solution se trouble par l'ébullition, et précipite tout le citrate de chaux.

Lorsqu'on sature par l'ammoniaque une solution d'acide citrique additionnée de chlorure de calcium, elle ne précipite pas immédiatement du citrate de chaux, à moins que la liqueur ne soit très concentrée; mais le précipité apparaît immédiatement par l'ébullition du mélange.

L'*eau de chaux* ne précipite pas à froid la solution de l'acide citrique, ni celle des citrates; mais le précipité se produit par l'ébullition ; il se redissout presque entièrement par le refroidissement de la liqueur.

L'*acétate de plomb* étant ajouté en excès à la solution de l'acide citrique, produit un précipité blanc de citrate de plomb, fort peu soluble dans l'ammoniaque, mais fort soluble dans le citrate d'ammoniaque. La solubilité du citrate de plomb dans ce dernier sel explique pourquoi le précipité se dissout dans l'ammoniaque, si l'on a employé un excès d'acide citrique par rapport à l'acétate de plomb.

Le *nitrate d'argent* précipite les citrates en blanc.

L'acide citrique se rencontre à l'état libre dans les citrons, les groseilles, les framboises, les fraises, les baies d'airelle et dans beaucoup d'autres fruits. Il est fréquemment employé dans la teinture et dans la fabrication des indiennes. Les relieurs de livres l'emploient pour préparer une dissolution de fer destinée à donner à la peau un aspect marbré.

175. **Acide malique.** — L'acide malique ($C^8H^4O^8$, 2HO) cristallise difficilement en aiguilles ou en mamelons cristallins, fusibles au bain-marie, sans odeur, mais d'une saveur acide; il tombe à l'air en déliquescence; il est également fort soluble dans l'alcool. La solution dévie à gauche le plan de polarisation des rayons lumineux.

Calciné au contact de l'air, l'acide malique répand l'odeur du sucre brûlé. Lorsqu'on le distille, il dégage des vapeurs acides et piquantes d'acide maléique qui se

condensent sous forme cristalline, en laissant pour résidu de l'acide fumarique.

Les malates sont pour la plupart solubles dans l'eau. Comme l'acide tartrique, l'acide malique empêche la précipitation de l'alumine et d'autres oxydes par les alcalis.

Le *chlorure de calcium* ne précipite ni l'acide malique ni les malates ; toutefois, si l'on verse de l'alcool dans la solution d'un malate mélangée de chlorure de calcium, il s'en sépare immédiatement du malate de chaux, sous la forme d'une poudre fine.

L'*eau de chaux* ne précipite ni l'acide malique ni les malates.

L'*acétate de plomb* produit un précipité blanc caillebotté de malate de plomb dans la solution de l'acide malique et des malates. Abandonné au sein du mélange, le précipité se convertit en aiguilles nacrées. Il fond dans l'eau bouillante, en prenant l'aspect d'une résine semi-fluide.

Le *nitrate d'argent* précipite les malates en blanc grenu.

L'acide malique se rencontre dans le règne végétal, à l'état de sel de potasse, de chaux, ou de magnésie. Il accompagne souvent l'acide citrique dans les fruits acides ou aigrelets.

TROISIÈME PARTIE.

MÉTHODE GÉNÉRALE D'ANALYSE.

176. Lorsque, sans avoir aucune donnée sur la nature d'une substance, on se propose d'en découvrir toutes les parties constituantes et d'acquérir la preuve qu'outre les éléments mis en évidence par l'analyse elle n'en renferme pas d'autres, il faut procéder avec méthode et suivre rigoureusement une marche systématique.

Les méthodes analytiques peuvent être nombreuses et variées dans la forme, mais elles sont toutes basées sur le même principe, et présentent un caractère commun. En effet, dans tous les travaux d'analyse, on fait d'abord usage de certaines propriétés ou réactions qui permettent de diviser tous les corps existants, ou ceux que l'on considère, en classes ou en sections parfaitement tranchées. Ces propriétés sont toujours choisies de telle sorte que chacune de ces sections comprenne, autant que possible, un nombre à peu près égal de corps, possédant tous au même degré les réactions qui ont servi à les grouper. Par l'application d'une autre série de caractères on établit ensuite, dans chacune de ces sections, de nouvelles divisions et subdivisions. En procédant de cette manière, on élimine toujours un certain nombre de

corps, dont on n'a plus à s'occuper ; et, après quelques essais généralement peu nombreux, on acquiert ainsi la certitude que les éléments du composé, soumis à l'analyse, appartiennent à telle ou telle section, ou à l'une de ses divisions ou subdivisions. Ce n'est qu'après être parvenu à ce résultat qu'on cherche à déterminer, d'une manière spéciale, les corps auxquels ou peut avoir affaire, en se servant alors de leurs réactions particulières et de leurs caractères spécifiques.

Ce serait, sans doute, un travail fort pénible, exigeant beaucoup de temps et de patience, s'il fallait chercher tous les éléments connus dans toute substance proposée. Mais ce cas ne se présente jamais. Les composés chimiques définis, soit artificiels, soit naturels, ne renferment en général qu'un nombre d'éléments fort limité. La plupart d'entre eux sont formés de deux, de trois ou de quatre éléments; d'autres, en nombre bien moins considérable, en renferment cinq ou six, et il est bien rare de trouver des combinaisons ou même des mélanges contenant plus de huit ou dix éléments.

Ajoutons que toute analyse doit être précédée d'un certain nombre d'expériences préliminaires, exécutées dans un ordre déterminé, et au premier rang desquelles se placent les *essais au chalumeau*. L'analyste, par ces essais, acquiert, sur la nature de la matière soumise à l'examen, des données importantes qui indiquent les modifications à faire subir à la marche analytique, pour qu'elle convienne aux cas spéciaux. Au reste, sous ce rapport, l'examen attentif des caractères physiques, de la forme cristalline, de la couleur, de l'odeur, etc.,

donne souvent des renseignements précieux qu'on ne doit jamais négliger de se procurer. Il faut aussi s'habituer à prendre, pour ces recherches, le moins de substance possible, et à en mettre toujours une certaine quantité en réserve pour des essais imprévus. 3 à 4 grammes de matière doivent suffire, dans la plupart des cas, pour toute la série des opérations d'analyse qualitative.

I.

ESSAIS PRÉLIMINAIRES AU CHALUMEAU.

177. A l'aide du chalumeau on constate immédiatement la présence ou l'absence de groupes entiers de corps, et souvent on arrive même à déterminer la plupart des métaux d'une manière aussi prompte que sûre. Ces essais ont donc une grande importance; et comme ils présentent aussi l'avantage de se faire très rapidement et de n'exiger que quelques parcelles de matière, ils conviennent parfaitement pour toutes les études préliminaires.

Les essais au chalumeau ont aussi une utilité d'un autre genre : ils servent à contrôler les résultats obtenus par voie humide. Très souvent on est dans le cas d'examiner au chalumeau des précipités, pour s'assurer de leur nature ou de leur pureté.

Le chalumeau le plus généralement employé dans

les laboratoires consiste en un tube conique T (fig. 8), ordinairement de laiton ou de maillechort, long de 20 à 25 centimètres, et muni à son extrémité évasée d'une embouchure d'ivoire ou de corne E. L'autre extrémité pénètre à frottement dans un réservoir R, destiné à régulariser le courant d'air produit par l'insufflation et à condenser la vapeur d'eau. A ce réservoir s'adapte latéralement un tube *t*, d'une longueur de 4 à 5 centimètres, terminé par un bec de platine qui s'y ajuste à frottement. Ce bec *p* est percé d'un trou du diamètre d'une aiguille très fine.

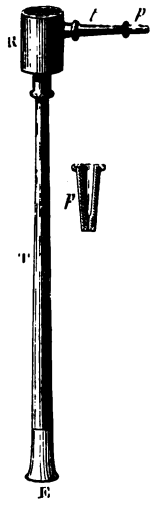


Fig. 8.

L'usage de ce petit instrument est fort simple; il faut le tenir de la main droite, placer l'extrémité E dans la bouche et diriger le bec devant la flamme d'une bougie ou d'une lampe à huile. Il est indispensable, pour la réussite des essais au chalumeau, de produire un jet continu et régulier. Aussi doit-on, avant toute chose, s'habituer, lorsqu'on souffle au chalumeau, à ne pas faire agir les organes de la respiration. Les joues doivent simplement faire l'office de soufflet; on remplit la bouche d'air, que l'on inspire par le nez, et l'on fait passer cet air dans le chalumeau, par la contraction des muscles des joues.

Ce jet d'air, dirigé sur la flamme, la recourbe et lui donne la forme d'un dard long et mince, dont la température extrêmement élevée est capable de fondre et de

volatiliser des substances sur lesquelles la flamme livrée à elle-même n'aurait qu'une action insensible; c'est à l'action de ce dard qu'on soumet les substances à essayer. L'énorme accroissement de température produit par le chalumeau dans la flamme tient à ce que le chalumeau condense, dans un petit espace situé au centre de la flamme, la masse d'air qui la baigne extérieurement.

178. **Lampe.** — La plupart des essais au chalumeau peuvent être faits à l'aide de la flamme d'une bougie. Dans certains cas cependant, lorsque l'insufflation doit être longue et que la substance a besoin d'être soumise à une température très élevée, il est préférable de faire usage d'une lampe à huile.

La disposition la plus convenable pour une semblable lampe est celle qui a été adoptée par Berzelius. Elle se compose (fig. 9) d'une boîte à huile *a*, de tôle vernie; son extrémité postérieure s'adapte à un support vertical *ed*, sur lequel elle peut être élevée ou abaissée à volonté à l'aide d'une vis de pression *f*. Cette boîte présente à sa partie supérieure deux ouvertures circulaires munies chacune d'un anneau portant un écrou et destinées

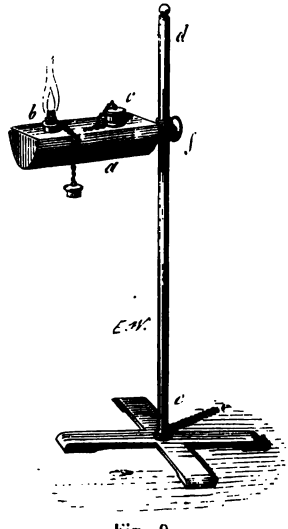


Fig. 9.

à recevoir un couvercle qui les ferme hermétiquement. Par l'une de ces ouvertures *c*, on verse l'huile dans la lampe; dans l'autre, *b*, on place la mèche àl'aide d'un bec oblong.

Une lampe à alcool ordinaire est à substituer à la lampe à huile ou à la bougie, dans tous les essais qui se font, dans un tube de verre, sur des substances dont on veut mettre en évidence les parties volatiles.

Sous l'action du chalumeau, la flamme de la lampe à alcool est incomparablement moins chaude que celle de l'huile ou de la bougie; mais abandonnée à elle-même, elle produit une chaleur plus intense et ne présente pas comme ces dernières l'inconvénient de noircir le verre.

179. **Flamme.** — Pour exécuter avec fruit les essais pyrognostiques, il est indispensable de bien connaître la nature de la flamme et celle du dard produit par le chalumeau.

Fig. 10.

Lorsqu'on examine avec attention la flamme d'une bougie, on remarque qu'elle se compose de différentes parties bien tranchées.

A la base de la flamme (fig. 10), on observe une petite portion *dd* colorée en beau bleu clair, qui l'entoure complétement en cet endroit. A mesure que cette auréole s'éloigne de la mèche, elle devient de plus en plus mince et finit par disparaître complétement à l'endroit où les parois de la flamme s'élèvent verticalement. A l'intérieur, au milieu de la flamme, se trouve une partie

sombre de forme conique *a* : celle-ci est entourée d'une autre portion *cc'*, dont le pouvoir éclairant est le plus considérable. Enfin, à l'extérieur de cette partie lumineuse, on aperçoit une enveloppe *b'eb* très mince et peu éclairante, qui s'élargit sensiblement vers le sommet de la flamme. Cette enveloppe est, de toutes les parties de la flamme que nous venons de mentionner, celle dont la température est la plus élevée. C'est vers le milieu de l'enveloppe, en *bb'*, que la chaleur est le plus intense; elle diminue à mesure qu'on approche de la base ou du sommet de la flamme.

Cette constitution de la flamme s'explique aisément. Sous l'influence de la chaleur, le corps gras entre en fusion et monte dans la mèche par l'effet de la capillarité; là il est exposé à une chaleur suffisante pour se décomposer en hydrocarbures gazeux et en oxyde de carbone. Tandis que ces gaz tendent à s'élever, l'air atmosphérique afflue de tous côtés et détermine leur combustion. Mais, au début, cette action de l'oxygène de l'air est limitée; elle ne peut pas s'étendre jusqu'à la partie médiane de la flamme, et dès lors il se forme un noyau central sombre *c* composé uniquement de gaz échappés à la combustion. Dans la portion brillante *cc'* de la flamme s'opère la transformation de l'hydrogène en eau et d'une petite quantité de carbone en oxyde de carbone. Faute d'oxygène, la presque totalité du carbone échappe à cette combustion intérieure, et se sépare à l'état de poussière impalpable. Ces particules de carbone, rendues incandescentes par la chaleur provenant de la combustion de l'hydrogène, communiquent à la portion *cc'*

cet éclat particulier qui la caractérise, et sont ensuite transportées à l'extérieur de la flamme par les gaz qui se dégagent sans interruption. Elles arrivent ainsi en contact avec l'oxygène de l'air sans cesse renouvelé, et, comme elles sont encore incandescentes, elles brûlent et se transforment en acide carbonique. C'est donc dans l'enveloppe extérieure de la flamme que la combustion est le plus complète, et que, par suite, la chaleur produite est le plus intense.

Quant à la portion inférieure, *dd'*, colorée en bleu clair, elle résulte de la combustion de l'oxyde de carbone et d'une faible quantité d'hydrogène carboné; ces gaz prennent en effet naissance et se dégagent dès la première influence de la chaleur.

Ces quatre portions de la flamme, si manifestes dans une bougie, peuvent également être observées, quoique avec moins de facilité, dans la flamme de la lampe à huile.

Pour les essais au chalumeau deux parties de la flamme seulement sont utilisées, savoir : l'enveloppe extérieure pour l'*oxydation* et la portion intérieure et brillante pour les *réductions*. Comme, à l'aide du chalumeau, on est maître d'isoler à volonté l'action de ces deux portions de la flamme, on a donné à l'enveloppe peu lumineuse, les noms de *flamme extérieure* ou *flamme d'oxydation*, tandis que la partie brillante a reçu ceux de *flamme intérieure* ou *flamme de réduction*. Il importe beaucoup, dans les essais au chalumeau, de savoir produire à volonté ces deux flammes.

180. *Flamme d'oxydation*. Pour produire un bon feu

d'oxydation, il faut placer le bec du chalumeau presque au contact de la mèche et de manière à diriger un courant d'air dans le milieu de la flamme. On voit ainsi apparaître devant l'ouverture du bec un dard bleu, *ab* (fig. 11),

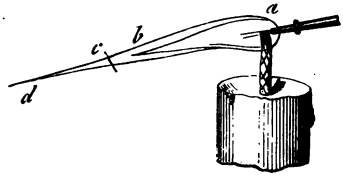


Fig. 11.

peu lumineux, long et étroit, et qui n'est autre chose que la partie bleue inférieure de la flamme naturelle (fig. 10), dont la position relative est changée. Au lieu d'environner la flamme, elle est maintenant concentrée dans son intérieur, où elle forme un petit cône. Au delà de ce cône bleu, le dard s'allonge et devient très peu éclairant.

C'est devant la pointe extrême du dard qu'il faut chauffer la substance qu'on veut oxyder ; là, en effet, la combustion étant complète et l'air atmosphérique ayant un libre accès, l'essai est bientôt saturé d'oxygène. Toutes les fois que l'oxydation n'exige pas une température très élevée, elle se fait avec d'autant plus de facilité qu'on s'écarte davantage de l'extrémité du cône bleu.

181. *Flamme de réduction.* On obtient cette flamme en plaçant le bec du chalumeau non dans l'intérieur de la flamme, mais sur la paroi latérale à une petite distance de la mèche. Par ce moyen, on donne naissance à une flamme jaune et brillante, résultat d'une combustion in-

complète, et dont les parties non encore consumées sont éminemment propres à opérer des réductions. Le dard produit dans ces circonstances est, en effet, beaucoup plus large et moins allongé (fig. 12) que celui de la flamme

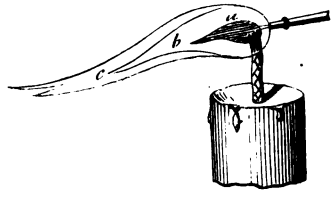


Fig. 12.

d'oxydation ; il peut donc envelopper complétement la matière soumise à l'essai et la préserver du contact de l'oxygène de l'air ; l'effet est alors le même que si on la chauffait dans une atmosphère de gaz inflammable d'une action réductrice très puissante.

182. A l'aide du chalumeau et de la flamme d'une lampe ou d'une bougie, on peut donc, à volonté, obtenir une haute température, oxyder ou désoxyder les combinaisons métalliques.

Lorsqu'une matière doit subir une chaleur intense, il faut la soumettre de préférence à la flamme d'oxydation, en se rappelant que le point le plus chaud est en *c* (fig. 11) un peu en avant de l'extrémité du cône bleu ; de *c* vers *d* la température du dard décroît moins rapidement toutefois que de *c* vers *b*.

183. **Supports.** — Pour réussir dans les essais au chalumeau, il est indispensable de n'opérer que sur des quantités très faibles de matière. Celles-ci ont naturelle-

ment besoin de reposer sur un corps solide, ou d'être fixées d'une manière quelconque.

Le *charbon de bois* de pin ou de saule, bien cuit, et débité à fil droit, est le support qui convient le mieux dans un grand nombre de cas. On le façonne, avec une scie, en longs parallélipipèdes, et l'on pratique à leur extrémité, sur l'une des deux faces perpendiculaires aux couches du bois, une petite excavation destinée à recevoir la matière à essai.

Il faut éviter de faire usage des sections du charbon parallèles aux couches ligneuses, car elles présentent l'inconvénient de petiller, et les fondants s'étalent à leur surface.

Un *fil de platine* remplace le charbon, dans les cas où celui-ci pourrait empêcher la réaction qu'on veut produire. Ce fil (fig. 13) doit avoir 0,4 de millimètre de dia-

Fig. 13.

mètre ; on le coupe en morceaux de 4 à 5 centimètres de longueur, qu'on recourbe par un bout en forme de crochet ; l'autre extrémité est fixée dans un bouchon de liége *b*. C'est ce crochet qui sert de support ; après l'avoir légèrement humecté, on le plonge dans le fondant (borax ou sel de phosphore) qui s'y attache et que l'on chauffe ensuite à la flamme de la lampe. On obtient de cette manière un verre transparent, auquel on fait adhérer une parcelle, préalablement humectée, de la substance ; on

expose ensuite le verre au dard du chalumeau en examinant les effets, soit du feu d'oxydation, soit du feu de réduction.

Une *lame mince de platine* est substituée au fil, lorsqu'on a pour but de fondre une substance qui ne peut être soumise à l'action réductrice du charbon.

Une *petite cuiller de platine* est très utile pour la fusion et la désagrégation de la matière par le bisulfate de potasse ou le salpêtre.

Enfin, une *pince à bouts de platine* (fig. 14), à l'aide de

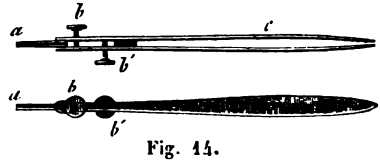


Fig. 14.

laquelle on saisit la matière à essayer, est nécessaire pour examiner la fusibilité d'une substance, ou la coloration qu'elle communique à la flamme bleue du chalumeau. La disposition de cette pince est telle que les serres de platine *a* s'appliquent l'une sur l'autre par l'effet de la force de ressort des lames *c* auxquelles elles sont fixées, et s'écartent lorsque, pour saisir la pièce d'essai, on presse à la fois les deux boutons *b* et *b'*. Les deux supports de platine ne doivent jamais être employés pour les substances susceptibles de se réduire facilement à l'état métallique ou de dégager de l'arsenic, sous l'action du chalumeau. Lorsque l'essai ne peut pas être fait sur du charbon, on emploie, pour ces sortes de substances, de *petites coupelles* de terre de pipe ou de kaolin, qu'on

place dans une excavation faite sur le charbon, et sur lesquelles on met le mélange de substance et de fondant.

184. Pour découvrir les corps volatils, on se sert de *petits tubes fermés* par un bout, dans lesquels on introduit la matière à essayer; on l'expose ainsi, soit à la flamme de la lampe à alcool, soit au dard du chalumeau, suivant le degré de chaleur qu'on veut produire. Les matières volatiles se subliment et se condensent sur les parois froides du verre.

Certains composés contiennent des substances qui ne sont pas volatiles par elles-mêmes, mais qui le deviennent par l'oxydation. Le *grillage* des corps de cette nature se fait très simplement dans un tube ouvert par les deux bouts

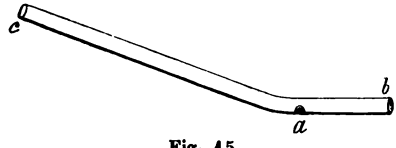


Fig. 15.

On place l'essai en *a* (fig. 15), dans la partie légèrement recourbée du tube *bc*. La branche inclinée de celui-ci détermine alors un tirage qui renouvelle constamment l'air autour de la matière.

185. La *cendre d'os*, réduite en une poudre très fine dont on recueille les parties les plus ténues par des lévigations, est employée (avec du plomb) pour la coupellation des métaux ou des minerais contenant de l'or ou de l'argent. La manière d'opérer est très simple : on creuse une excavation dans le charbon et on la remplit de cette poudre d'os, qu'on presse légèrement sous le pilon d'a-

gate, de façon à obtenir une surface concave parfaitement unie. On place ensuite au milieu de cette petite coupelle la matière préalablement fondue avec du plomb, et l'on expose le tout à la flamme extérieure (fig. 16). Par l'action du feu, l'essai fond : le bain métallique, recevant aussitôt le contact de l'air, devient très brillant et se recouvre de taches lumineuses qui s'agitent à la surface et se précipitent vers les bords. Ces taches proviennent d'une pellicule, très mince, mais d'épaisseur variable, d'oxyde de plomb fondu, qui se forme sans cesse et donne lieu au phénomène des anneaux colorés. La litharge fondue est aussitôt absorbée par la coupelle, et forme autour du métal, qui diminue et s'arrondit de plus en plus, une tache dont l'étendue augmente à mesure que l'essai avance. Il se forme en même temps, au-dessus de la coupelle, une fumée blanche, produite par la vapeur du plomb brûlant dans l'air. Enfin, le départ a lieu et les métaux précieux restent sur la coupelle.

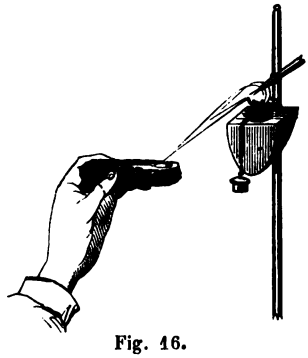


Fig. 16.

Cet essai peut se faire en quelques instants ; il est si délicat, qu'il permet d'extraire du plomb du commerce des grains d'argent perceptibles à l'œil nu.

186. **Instruments accessoires.** — Aux objets précédemment mentionnés, il faut encore ajouter :

Un *petit mortier d'agate*, de 4 à 5 centimètres de dia-

mètre, muni de sa molette. Il sert à réduire en poudre fine les substances dures.

Un *marteau d'acier durci*, pour détacher de petits fragments de la substance à essayer.

Une *petite enclume* d'acier poli. Elle a la forme d'un parallélipipède de 4 centimètres de longueur sur 3 centimètres de largeur et 1 centimètre d'épaisseur. On en fait usage pour briser les minéraux et pour essayer si les culots métalliques obtenus dans les essais sont malléables (s'aplatissent sous le marteau) ou sont cassants.

Une *loupe*, pour examiner les globules métalliques et mieux apprécier les couleurs communiquées aux fondants par diverses substances.

Un *barreau aimanté*, pour reconnaître si le produit de l'essai contient du fer ou de l'oxyde de fer magnétique.

Un *couteau d'acier* et quelques limes de forme diverse.

187. **Réactifs.** — Les réactifs, pour les essais au chalumeau, sont toujours employés en quantité fort minime; leur nombre est d'ailleurs très restreint.

Trois sels seulement reçoivent une application tout à fait générale, savoir : le biborate de soude, le phosphate double de soude et d'ammoniaque, et le carbonate de soude. Pour plus de brièveté, on les désigne respectivement sous les noms de *borax*, de *sel de phosphore*, et de *soude*. Il est essentiel que ces substances soient chimiquement pures ; sans cette condition, elles pourraient fréquemment donner des résultats erronés.

Ces trois sels sont les agents les plus importants de la

voie sèche; aucune substance minérale ne leur résiste.

Le *borax* est le fondant par excellence de tous les corps, acides ou basiques.

Le *sel de phosphore*, le dissolvant spécial des oxydes, expulse les acides de leurs combinaisons.

La *soude*, le dissolvant spécial des acides, élimine les oxydes et facilite la réduction des métaux.

188. Outre ces trois réactifs généraux, il en existe d'autres, qui présentent une grande utilité dans plusieurs déterminations particulières.

Le *salpêtre* sert à faciliter l'oxydation des corps et à déterminer, pour les métaux, les caractères relatifs à leur maximum d'oxydation.

Le *bisulfate de potasse* est employé pour la recherche des acides borique, nitrique et fluorhydrique, ainsi que du brome et de l'iode.

L'*acide borique vitreux* sert pour la recherche de l'acide phosphorique et pour la détermination des traces de cuivre disséminées dans le plomb.

Le *nitrate de cobalt*, en solution aqueuse, jouit de la propriété de communiquer à différents oxydes, par une forte calcination, des colorations particulières et quelquefois caractéristiques. On l'emploie pour reconnaître la présence de l'alumine et de la magnésie; avec la première, il donne une belle couleur bleue, avec la seconde, une teinte rose. (La silice n'empêche pas la manifestation de ces caractères.) Les oxydes de zinc, d'étain et d'antimoine prennent, par le nitrate de cobalt, une coloration verte plus ou moins intense.

L'*étain*, en feuilles coupées par petites bandes, sert à

opérer des réductions, surtout dans les cas où la matière contient des oxydes métalliques qui donnent un résultat plus certain, lorsqu'ils sont ramenés à un degré inférieur d'oxydation.

Le *fer*, sous forme de fils de clavecin, s'emploie pour séparer le cuivre, le plomb, le nickel et l'antimoine, lorsque ces métaux sont combinés avec le soufre ou avec certains acides fixes. On enfonce l'extrémité du fil de fer dans la matière en fusion, et l'on dirige ensuite sur l'essai le dard du chalumeau. L'emploi du fil de fer est surtout avantageux pour la recherche de l'acide phosphorique ; lorsqu'on l'introduit dans la matière en fusion, il se produit, dans le cas des phosphates, un phosphure de fer ayant l'apparence d'un globule métallique blanc et cassant.

Le *plomb*, tout à fait pur et surtout exempt d'argent, sert aux coupellations ; on l'emploie sous la forme de lames minces.

L'*oxyde de cuivre* permet de découvrir le chlore, le brome et l'iode.

Le *cyanure de potassium*, mélangé à la soude, facilite beaucoup la réduction des métaux.

Règles générales pour les essais au chalumeau.

189. Pour faire commodément ces essais, il convient d'avoir une petite table exclusivement réservée au chalumeau, et contenant, dans un tiroir, tous les instruments et réactifs dont nous venons de parler. La table doit être recouverte d'une ou de plusieurs feuilles de papier blanc,

relevées sur les bords, afin que l'essai ne soit pas perdu s'il vient à se détacher du support.

Les substances à essayer sont soumises à l'action du chalumeau avec ou sans addition de réactifs. On procédera à ces essais dans l'ordre suivant.

190. **Essai dans un tube fermé par un bout.** — On détermine par cet essai la présence des principes volatils, et la manière dont la substance se comporte sous l'influence de la chaleur, à l'abri du contact de l'air.

On introduit au fond du tube une petite quantité de la substance et on l'expose d'abord à la flamme de la lampe à alcool; si rien de particulier ne se manifeste à cette température, on la porte peu à peu au rouge.

Voici les phénomènes qui peuvent se présenter :

Dégagement d'eau. — La plupart des hydrates laissent dégager de l'eau qui se condense et ruisselle sur les parois froides du tube. Dans ce cas, il peut être utile d'examiner si cette eau offre aux papiers colorés une réaction acide ou alcaline.

Formation d'un sublimé. — Ce sublimé peut être produit par des corps volatils, tels que les sels ammoniacaux, les sels de mercure, les combinaisons du soufre et de l'arsenic.

Dégagement de gaz oxygène. — Pour reconnaître le dégagement de ce gaz, il faut présenter à l'orifice du tube une allumette ayant encore quelques points en ignition, et observer si elle s'enflamme. Beaucoup de chlorates, bromates, iodates, nitrates et peroxydes développent du gaz oxygène par la calcination.

Dégagement de vapeurs rutilantes. — Cette réaction appartient exclusivement aux nitrates et aux nitrites.

Dégagement d'acide carbonique. — On l'observe avec tous les carbonates, à l'exception des carbonates alcalins et même des carbonates alcalino-terreux qui ne se décomposent qu'à une température extrêmement élevée. Si cette réaction se manifeste, il faut examiner

le résidu, et voir s'il est attiré par le barreau aimanté. (Le fer spathique laisse un résidu d'oxyde de fer magnétique.)

Dépôt de charbon. — La plupart des matières organiques noircissent, en abandonnant du charbon.

191. **Essai dans un tube ouvert par les deux bouts.** — On soumet la substance à un véritable grillage, afin de mettre en évidence certains principes qui ne sont pas directement volatilisables, mais qui le deviennent par l'oxydation. Beaucoup de sulfures et d'arséniures dégagent, dans ces circonstances, de l'acide sulfureux ou arsénieux.

La matière répand de l'odeur. — Les sulfures métalliques dégagent l'odeur particulière du soufre en combustion ; les arséniures, une forte odeur d'ail.

Il se forme un sublimé métallique. — Il peut être dû à des arséniures ou à des composés mercuriels.

Il se produit un sublimé blanc. — Arséniures, antimoniures, sels de mercure, sels ammoniacaux.

Il se forme un sublimé coloré et fondu. — Les persulfures donnent un sublimé jaune brun de soufre fondu ; les sulfarséniures, un sublimé complexe, coloré et noir, rouge noir ou jaune, et composé de couches différentes de soufre et de sulfure d'arsenic.

192. **Essai sur le charbon.** — On place un petit fragment de la substance dans une excavation faite sur le charbon, et l'on examine comment elle se comporte sous le dard du chalumeau. La plupart des phénomènes déjà observés dans les deux essais précédents viennent alors se reproduire ; mais voici d'autres réactions qui peuvent également se présenter :

a. *La matière fond sans se volatiliser et sans changer de couleur, et pénètre dans les pores du charbon.* — Cette réaction est particulière à la plupart des sels alcalins et à quelques composés alcalino-ter-

reux. Le résidu qu'ils laissent colore en brun le papier de curcuma, après une forte calcination dans la flamme intérieure. Quelques hydrosilicates, notamment les zéolithes, se comportent comme les corps précédents.

b. *La matière est très difficilement fusible ou infusible, et ne change pas de couleur.* — Ce caractère appartient à la silice et à beaucoup de silicates, à l'alumine et à plusieurs sels alcalino-terreux. Les alcalis terreux répandent une vive lueur blanche sous le dard du chalumeau.

c. *La matière ne semble pas s'altérer ou devient seulement plus foncée, mais elle ne subit pas de fusion, ne répand pas de fumée et ne forme pas d'enduit sur le charbon.* — Dans ce cas se trouvent beaucoup d'oxydes métalliques, savoir : le peroxyde de manganèse, le sesquioxyde de fer (au feu de réduction il se transforme en oxyde magnétique), les oxydes de nickel, de cobalt et de chrome.

d. *La matière est infusible et inaltérable au feu d'oxydation; exposée au feu de réduction, elle ne donne pas de culot métallique, mais elle développe des fumées blanches qui se déposent sur le charbon sous forme d'enduit.* — Oxyde de zinc et oxyde de cadmium.

Oxyde de zinc. — Chauffé légèrement au feu d'oxydation, il se colore en jaune, et redevient blanc par le refroidissement; chauffé jusqu'à l'incandescence, il répand une vive lueur. Au feu de réduction, il disparaît lentement et dépose sur le charbon un enduit *blanc*, qui est de l'oxyde de zinc régénéré.

Oxyde de cadmium. — Il ne manifeste rien de particulier au feu d'oxydation; au feu de réduction, il disparaît peu à peu et recouvre le charbon, tout à l'entour de l'essai, d'un enduit *jaune foncé* d'oxyde régénéré. La couleur n'en devient bien manifeste qu'après un complet refroidissement.

e. *La matière se réduit à l'état métallique avec formation d'un enduit.* — Oxydes de plomb, de bismuth et d'antimoine.

Oxyde de plomb. — Au feu de réduction, il donne immédiatement et avec effervescence un culot métallique qui se volatilise lentement et régénère de l'oxyde; celui ci se dépose sur le charbon sous la forme d'un enduit *jaune*. (Chauffé dans la flamme d'oxydation, sur

un support autre que le charbon, l'oxyde de plomb prend simplement une couleur plus foncée; il fond par une chaleur intense en un verre jaune foncé.)

Oxyde de bismuth — Au feu de réduction, il est rapidement réduit à l'état métallique; par un feu soutenu, le culot se volatilise et donne un enduit *jaune brun* d'oxyde régénéré. (Soustrait à l'action du charbon, l'oxyde de bismuth se comporte comme l'oxyde de plomb; le verre est d'un brun foncé à chaud, et d'un jaune pâle après le refroidissement.)

Oxyde d'antimoine. — Au feu d'oxydation, il se volatilise et se déplace sur le charbon pour se condenser sur les parties froides; au feu de réduction, il donne un culot métallique qui se volatilise aisément, et se réoxyde en déposant un enduit *blanc*.

f. *La matière se réduit à l'état métallique sans déposer d'enduit.* — Plusieurs oxydes métalliques sont nettement caractérisés par cette réaction, savoir :

Oxyde d'étain. — Il se réduit difficilement à l'état métallique. Pour obtenir un culot, il faut une flamme de réduction très franche et bien soutenue.

Oxyde de cuivre. — Soumis au feu d'oxydation, il fond en un globule noir qui s'élargit et présente du cuivre réduit sur la face en contact avec le charbon; le feu de réduction le réduit à l'état métallique à une température inférieure au point de fusion du cuivre. Le culot se réoxyde à la surface pendant le refroidissement.

Oxyde d'argent.
— *d'or.*
— *de platine.*
} Ils sont immédiatement réduits dans les deux flammes.

g. *La matière produit une déflagration.* — Nitrates, chlorates, perchlorates, iodates et bromates.

La *fusibilité* pure et simple d'une substance, sous le dard du chalumeau, est en général un caractère de peu d'importance. Toutefois, lorsque la matière est un métal, il peut être utile de consigner ce résultat qui peut alors donner une indication assez précise. Ainsi :

L'antimoine, Le plomb, Le cadmium, Le bismuth, Le zinc,	fondent aisément, et le charbon se recouvre d'un enduit autour de l'essai.

L'étain fond aisément et s'oxyde sans former d'enduit.

L'argent, Le cuivre, L'or,	fondent difficilement sans donner d'enduit.
Le fer, Le nickel, Le cobalt, Le platine,	sont infusibles.

193. **Coloration de la flamme.** — Plusieurs substances jouissent de la propriété de colorer la flamme extérieure du chalumeau d'une manière particulière et plus ou moins intense. Dans quelques cas cette coloration est assez tranchée pour accuser immédiatement la présence de certaines substances. Pour obtenir un résultat bien net, il importe d'employer une flamme d'oxydation dont le dard bleu soit bien délié, et sans flamme jaune ; sous ce rapport, la flamme d'une bougie se prête le mieux à cet essai.

Certaines substances fusibles permettent l'emploi du fil de platine, mais c'est en général avec la pince à bouts de platine qu'on saisit une parcelle du corps à examiner. Les essais précédents indiquent d'ailleurs s'il n'est pas susceptible d'attaquer le platine ; dans le cas d'un métal aisément réductible ou fusible, il faut employer le char- ı pour support.

La substance est introduite dans la flamme d'oxydation à l'extrémité *a* (fig. 17) du dard bleu. On voit alors la flamme s'allonger et s'élargir considérablement autour de la pièce d'essai et prendre la forme *adef*. Cette partie élargie acquiert avec certaines substances une des colorations suivantes :

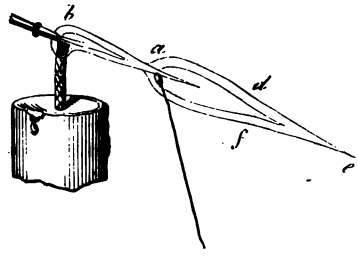


Fig. 17.

JAUNE. — La soude et les sels de soude. Le mélange d'une quantité, même considérable, d'un sel de potasse n'altère pas cette coloration.

VIOLETTE. — La potasse et les sels de potasse. Cette teinte est masquée par la présence d'une très petite quantité d'un sel de soude.

ROUGE. — Les sels de strontiane et de chaux, humectés d'acide chlorhydrique. La coloration est rouge purpurine avec les sels de strontiane, et rouge jaunâtre avec les sels de chaux.

VERT JAUNATRE. — Les sels de baryte, préalablement humectés d'acide chlorhydrique. La coloration est peu intense.

VERT-ÉMERAUDE. — Les sels de cuivre (acétate, carbonate, iodure, etc.), dont l'acide ne colore pas la flamme par lui-même.

VERT BLEUATRE. — Les phosphates, préalablement humectés d'acide sulfurique.

VERT JAUNATRE. — L'acide borique et les borates exempts de soude. La coloration est très intense. Le borax seul ne produit pas la coloration verte, mais il donne la coloration jaune due à la soude ; la coloration verte n'apparaît qu'après que le sel a été calciné et humecté d'acide sulfurique.

Bleue. — Chlorure et bromure de cuivre. (Coloration à peine sensible avec l'arsenic, l'antimoine et le plomb métalliques.)

La coloration communiquée à la flamme extérieure par les combinaisons du cuivre avec les corps halogènes peut servir à reconnaître ceux-ci ; les teintes produites par le chlore et l'iode sont très tranchées ; le brome donne une nuance intermédiaire. L'essai se fait de la manière suivante : On sature, sur le fil de platine, une perle de sel de phosphore avec de l'oxyde de cuivre, de manière à la rendre tout à fait opaque, et on la met encore incandescente en contact avec une parcelle de la substance à essayer, de manière à l'y faire adhérer. Lorsqu'on présente ensuite la perle à l'extrémité de la flamme extérieure, celle-ci se colore : en *bleu intense bordé de pourpre*, avec les chlorures ; en *bleu bordé de vert*, avec les bromures ; en *vert-émeraude intense*, avec les iodures.

194. **Grillage.** — Lorsqu'une substance, soumise aux essais précédents, a été reconnue exempte de corps combustibles, on peut directement la traiter au chalumeau par les réactifs tels que le borax, le sel de phosphore et la soude. Mais s'il résulte de ces premiers essais que la substance renferme des sulfures ou des arséniures, il est indispensable de la soumettre préalablement à un traitement spécial, ayant pour effet l'élimination de toutes les substances volatiles ou combustibles, dont la présence pourrait nuire à la netteté des réactions, et même en masquer les effets. On évite cet inconvénient par le *grillage*.

Cette opération doit être exécutée avec soin. On introduit une petite quantité de la matière, réduite en poudre impalpable, dans une excavation peu profonde pratiquée sur le charbon, et on la comprime légèrement de manière à lui donner une certaine consistance et à diminuer

l'épaisseur de la couche. On y dirige ensuite la portion la plus extrême de la flamme extérieure, en évitant de trop chauffer, surtout au commencement; dans tous les cas il ne faut pas dépasser la chaleur rouge. Ce traitement a pour effet d'éliminer la plus grande partie du soufre et de l'arsenic, et d'oxyder les métaux avec lesquels ils étaient combinés; une partie du soufre et de l'arsenic s'oxyde aussi et reste en combinaison à l'état de sulfate et d'arséniate. Dès la disparition de toute odeur sulfureuse ou arsenicale, on substitue à la flamme d'oxydation un feu de réduction peu intense. Les sulfates et les arséniates sont ramenés à l'état de sulfures et d'arséniures, et il se dégage de nouveau du soufre et de l'arsenic. On applique ensuite un dernier feu d'oxydation, très ménagé, qui souvent développe encore une faible odeur sulfureuse. La matière ainsi traitée se présente sous la forme d'une masse légèrement agglutinée et poreuse (elle ne doit pas être fondue). Après ce premier traitement on la retourne, et l'on opère de même sur la face qui avait d'abord été en contact avec le charbon.

Pour éliminer la totalité du soufre et de l'arsenic, il est en général nécessaire de recommencer toute l'opération une seconde et même une troisième fois, après avoir réduit en poudre fine, dans le mortier d'agate, la matière soumise à un premier grillage.

Lorsque la matière contient de l'antimoine, celui-ci se volatilise en partie dès le commencement du grillage, mais une autre partie se transforme en acide antimonieux qui n'est pas volatil. Dans le cas où elle renferme beaucoup de soufre et d'arsenic, il est utile de l'en débarrasser en

plus grande partie, en la chauffant dans le tube incliné et ouvert par les deux bouts (191). On termine ensuite le grillage sur le charbon et sous le dard du chalumeau.

Comme les réactifs qu'on emploie au chalumeau ne s'appliquent, à proprement parler, qu'à des corps oxydés, c'est donc cette forme qu'il faut donner, par le grillage, à toutes les substances qui ne l'ont pas déjà.

On reconnaît que le grillage a été bien conduit, quand la matière chauffée au contact de l'air ne dégage pas d'odeur sulfureuse ou arsenicale; qu'elle présente un aspect tout à fait mat, et se laisse aisément réduire en une poudre impalpable dans le mortier d'agate.

195. **Essai au borax.** — L'emploi du biborate de soude est fondé sur la grande tendance que présente l'acide borique à s'unir aux oxydes métalliques pour former avec eux des sous-borates fusibles. Cette affinité de l'acide borique pour les bases lui communique la propriété d'expulser de leurs combinaisons les acides moins forts que lui. D'une autre part, le borax dissout aussi les acides, notamment la silice, et forme avec eux des sels mixtes, acides et fusibles. Il est donc le fondant par excellence des substances minérales. Les verres qu'il produit par la fusion avec d'autres corps conservent en général leur transparence après le refroidissement; très souvent ils sont colorés d'une manière particulière.

Le borax est employé sur le fil de platine, recourbé en crochet. On fait rougir celui-ci et on le plonge encore incandescent dans le sel, qui y adhère alors aisément. Sous le dard le borax se boursoufle, perd toute son eau et se transforme en une goutte limpide et incolore qui se

fige et s'arrête dans la courbure. Tandis que le fondant est encore pâteux, on le met en contact avec une très petite parcelle [1] de la substance à essayer, et l'on expose le mélange à l'action de la flamme, en ayant soin d'observer si la fusion du mélange s'opère avec lenteur ou facilité, si le verre produit est coloré, et quel est l'effet des deux flammes sur cette coloration ; si la coloration change, augmente ou diminue par le refroidissement de la perle, et enfin si le verre conserve ou perd sa transparence.

Le borax saturé de certaines substances, telles que la baryte, la strontiane et la chaux, donne, après le refroidissement, un verre incolore et transparent susceptible de se transformer en un émail blanc de lait, lorsqu'on l'expose à diverses reprises et pendant quelques instants à la flamme extérieure. On dit, dans ce cas, que le verre devient *opaque au flamber*. Il est utile de constater cette propriété; elle sert à distinguer les terres alcalines de la silice et de l'alumine.

Le tableau suivant résume les différentes colorations qu'on observe dans les essais au borax.

[1] Il est extrêmement important de n'opérer que sur de très faibles quantités de matière ; sans cette condition, la plupart des réactions sont masquées, et l'on n'obtient avec le borax que des verres noirs entièrement opaques. Ce n'est qu'après avoir obtenu un verre incolore et transparent qu'il faut augmenter successivement la dose de la matière, pour s'assurer si la perle devient opaque, ou prend une couleur particulière par la saturation.

RÉACTIONS DES OX

DANS LA FLAMME D'OXYDATION.		
COULEUR DE LA PERLE.	A CHAUD.	A FROID.
Incolore.	Silice (se dissout lentement dans le borax) . . . Alumine . . . . Étain. . . . . . Baryte . . . . . Strontiane . . . Chaux . . . . . Magnésie. . . . Argent . . . . . — même en grande quantité. Zinc . . . . . . Cadmium. . . . Plomb . . . . . Bismuth . . . . Antimoine . . . — Seulement en petite quantité; autrement verres jaunes.	Silice. Alumine. Étain. Baryte . . . . . Strontiane . . . Chaux . . . . . Magnésie. . . . Argent . . . . . — Donne flambe perles ches op Zinc . . . . . . Cadmium. . . . Plomb. Bismuth. Antimoine.
Jaune, rouge jaunâtre rouge et rouge brun.	Zinc (jaune pâle). . . . . Cadmium (jaune pâle). . . . . Plomb (jaune pâle). . . . . Bismuth (jaune rougeâtre) . . Antimoine (jaunâtre) . . . . — En grande quantité, autrement verres incolores. Fer (rouge foncé). . . . . . Chrome (rouge foncé)	Fer (jaune). Nickel (rouge brun). Manganèse (rouge violacé)
Violet améthyste.	Nickel. Manganèse.	
Bleue.	Cobalt.	Cobalt. Cuivre (bleu tirant plus moins sur le vert).
Verte.	Cuivre.	Chrome (vert tirant légè sur le jaune).

TALLIQUES AVEC LE BORAX.

DANS LA FLAMME DE RÉDUCTION.		
OULEUR LA PERLE.	A CHAUD.	A FROID.
ncolore.	Silice. Alumine. Étain. Baryte. Strontiane. Chaux. Magnésie. Manganèse. Argent . . . . . Zinc . . . . . . Cadmium. . . . Plomb . . . . . Bismuth . . . . Antimoine . . . Nickel . . . . . Ces verres sont généralement gris ; ils ne deviennent incolores que par un feu soutenu.	Silice. Alumine. Étain. Baryte . . . . . Strontiane . . . Chaux . . . . . Magnésie. . . . Donnent au flamber des perles blanches opaques. Manganèse. Argent . . . . . Zinc . . . . . . Cadmium . . . Plomb . . . . . Bismuth . . . . Antimoine . . . Nickel . . . . . Il faut un feu longtemps soutenu, autrement ces verres sont gris.
Bleue.	Cobalt.	Cobalt.
Verte.	Fer. Chrome.	Fer (vert-bouteille). Chrome (vert-émeraude).
se et opaque	Argent . . . . . Zinc . . . . . . Cadmium . . . Plomb . . . . . Bismuth . . . . Antimoine . . . Nickel . . . . . Par un feu de réduction peu soutenu ; autrement ces verres sont incolores. L'opacité n'apparaît nettement que pendant le refroidissement	Argent . . . . . Zinc . . . . . . Cadmium . . . Plomb . . . . . Bismuth . . . . Antimoine . . . Nickel . . . . . Par un feu de réduction peu soutenu; autrement ces verres sont incolores.
ge ou rouge n et trouble.	Cuivre.	Cuivre.

196. Essais au sel de phosphore. — Soumis à l'action du chalumeau, le phosphate double de soude et d'ammoniaque bouillonne, se boursoufle et laisse dégager son eau et son ammoniaque. Il se transforme ainsi en biphosphate de soude, dont la composition se rapproche de celle du borax. Aussi existe-t-il une grande analogie entre le mode d'action de ces deux substances. L'une et l'autre agissent par l'acide qu'elles renferment, et dont la tendance à s'emparer des oxydes métalliques détermine la formation de sels basiques fusibles.

Le sel de phosphore sert plus particulièrement à la détermination des oxydes métalliques dont il fait mieux que le borax ressortir les couleurs caractéristiques. Avec les acides, le sel de phosphore se comporte autrement que le borax : au lieu de les dissoudre, il exerce sur eux, en quelque sorte, une action répulsive; sous son influence, les acides volatils se subliment, tandis que les acides fixes demeurent en suspension dans le verre sans s'y dissoudre. Sous ce rapport, le sel de phosphore est un bon réactif pour les silicates ; il les décompose, s'empare des bases, et la silice, devenue libre, apparaît dans le sel en fusion sous la forme d'une masse gélatineuse.

Le sel de phosphore s'emploie sur le fil de platine de la même manière que le borax. Voici un tableau qui résume les réactions :

RÉACTIONS DES OXYDES MÉTALLI

DANS LA FLAMME D'OXYDATION.

COULEUR DE LA PERLE.	A CHAUD.	A FROID.
Incolore.	Silice (ne se dissout pas, reste sous forme de squelette). Alumine . . . . Étain . . . . . . Baryte . . . . . Strontiane . . . Chaux . . . . . Magnésie. . . . } Même en grande quantité. Zinc . . . . . . Cadmium. . . . Plomb . . . . . Bismuth . . . . Antimoine . . . } Seulement en faible quantité, autrement les verres sont plus ou moins jaunes	Silice (ne se dissout pa sous forme de squ Alumine (toujours transp Étain. Baryte. . . . . Strontiane. . . Chaux. . . . . Magnésie . . . } Donne flamber les bl opaq Zinc. Cadmium. Plomb. Bismuth. Antimoine.
Jaune, rouge jaunâtre, rouge, rouge brun.	Zinc . . . . . . Cadmium . . . Plomb . . . . . Bismuth . . . . Antimoine . . . } En grande quantité, autrement les verres sont incolores. Argent . . . . . . Fer . . . . . . Nickel . . . . . . Chrome.	Argent. Fer. Nickel.
Violette (améthyste).	Manganèse.	Manganèse.
Bleue.	Cobalt	Cobalt. Cuivre (bleu tirant sur le
Verte.	Cuivre.	Chrome (vert-émeraude).

AVEC LE SEL DE PHOSPHORE.

DANS LA FLAMME DE RÉDUCTION.		
COULEUR DE LA PERLE.	A CHAUD.	A FROID.
Incolore.	Silice (insoluble, reste sous forme de squelette). Alumine. Étain. Baryte. Strontiane. Chaux. Magnésie. Manganèse. Argent . . . . . Zinc . . . . . . Cadmium. . . . Plomb . . . . . Bismuth . . . . Antimoine . . . Nickel . . . . . Seulement par un feu très soutenu, autrement le verre est gris. (Voy. plus bas).	Silice (insoluble, reste sous forme de squelette). Alumine (toujours transparente). Étain. Baryte. . . . . Strontiane. . . Chaux. . . . . Magnésie . . . Donnent au flamber des perles blanches opaques. Manganèse. Argent. . . . . Zinc. . . . . . Cadmium. . . Plomb. . . . . Bismuth. . . . Antimoine . . Nickel. . . . . Seulement par un feu très soutenu, autrement le verre est gris.
Rouge.	Fer (rouge). Chrome (rougeâtre).	Fer (rougeâtre).
Violette (amé thyste).		
Bleue.	Cobalt.	Cobalt.
Verte.		Chrome.
Grise et opaque	Argent . . . . . Zinc . . . . . . Cadmium. . . . Plomb . . . . . Bismuth . . . . Antimoine . . . Nickel. L'opacité n'apparaît nettement que pendant le refroidissement.	
Rouge, ou rouge brun et opaque.	Cuivre . . . . . L'opacité n'apparait nettement qu'après le refroidissement).	Cuivre.

197. **Essai à la soude.** — Le carbonate de soude, renfermant une base puissante unie à un acide très faible, est décomposé par tous les acides. Aussi la plupart des combinaisons salines, étant mélangées avec ce réactif, donnent lieu, par voie sèche, à une double décomposition; l'acide chasse avec effervescence le gaz carbonique et se dissout en se combinant avec la soude; l'oxyde est éliminé, et, suivant sa nature, réduit à l'état métallique.

Ce réactif, étant d'ailleurs très fusible, facilite par sa présence l'action réductrice de la flamme intérieure et préserve la matière de l'action oxydante de l'air.

On l'emploie :

Pour déterminer la solubilité ou l'insolubilité d'une substance. Peu de bases se dissolvent dans la soude en fusion, mais en échange elle dissout les acides avec facilité. Avec l'acide silicique elle forme un verre qui reste transparent après le refroidissement.

Pour décomposer et désagréger les combinaisons salines, notamment les silicates et les sulfates insolubles, etc. Les sulfates donnent lieu, dans la flamme de réduction, à du sulfure de sodium, qui, humecté d'eau, produit une tache noire sur l'argent poli.

Pour opérer la réduction des oxydes métalliques, et, en général, pour dégager les métaux de leurs combinaisons. Nous avons déjà fait connaître ce genre de réaction.

Lorsqu'il s'agit de réduire certains métaux très oxydables, tels que l'étain et l'antimoine, il est très avantageux de mélanger la soude avec du *cyanure de potassium.* Ce sel est, en effet, le corps réducteur le plus

puissant dont dispose la voie sèche. Non-seulement il réduit les oxydes métalliques en se transformant en cyanate, mais il enlève même le soufre aux sulfures pour se convertir en sulfocyanure. Il favorise en général toutes les réductions, et permet de les effectuer à une température peu élevée.

La soude s'emploie ordinairement sur le charbon ; quelquefois, cependant, il est préférable de la placer sur le fil ou la lame de platine. Elle doit être pure, sèche et, pour certains essais, entièrement exempte de sulfate.

198. Voici les réactions les plus importantes de la soude :

a. *La matière se combine avec la soude, entre en fusion et pénètre dans les pores du charbon.* — Cette réaction appartient aux sels de :

Potasse,

Soude,

Baryte,

Strontiane.

b. *La matière ne se dissout pas dans la soude, qui fond seule, pénètre dans les pores du charbon, et laisse pour résidu la substance ajoutée.* Ainsi se comportent :

La *chaux*,

La *magnésie*,

L'*alumine*. Cet oxyde ne fond pas avec la soude, mais se combine avec elle en se boursouflant légèrement ; l'excès de soude fond et pénètre dans les pores du charbon.

c. *La matière se dissout dans la soude en produisant une vive effervescence et en formant avec elle un verre incolore et limpide.* — Cette réaction caractérise particulièrement la *silice*, et permet de distinguer ce corps de l'alumine.

d. *La matière ne se réduit pas à l'état métallique et donne avec la soude une masse colorée.* — Cette réaction est surtout caractéristique pour le manganèse, dont elle permet de découvrir les plus faibles

traces. Le chrome se comporte d'une manière analogue, assez différente cependant pour qu'il n'y ait pas de confusion possible.

Le *manganèse* se dissout en petite quantité dans la soude et donne au feu d'oxydation une masse verte transparente (manganate de soude), devenant bleu verdâtre par le refroidissement. Un petit cristal de salpêtre introduit dans l'essai rend cette réaction encore plus nette et plus sensible.

Le *chrome* se dissout, au feu d'oxydation, dans la soude, et forme un verre jaune foncé qui, par le refroidissement, devient opaque et d'un jaune moins foncé. Au feu de réduction, le verre devient opaque, et se colore en vert par le refroidissement.

e. *La matière est insoluble dans la soude, mais chauffée sur le charbon par un bon feu de réduction, elle fournit une poudre métallique qui est attirée par le bareau aimanté.* — Ce caractère appartient aux oxydes de

fer,
nickel, } Aucun de ces métaux ne peut être fondu en culot.
cobalt.

Pour donner à ce caractère toute la netteté désirable, il faut observer les précautions suivantes : Après l'action prolongée d'un bon feu de réduction sur la matière bien mélangée avec la soude, on éteint le charbon avec une goutte d'eau, puis on enlève la masse avec le charbon qui y adhère, et on la broie dans le mortier d'agate, de manière à la réduire en une poudre extrêmement fine. On lave ensuite cette poudre avec de l'eau, pour la débarrasser du charbon, et l'on décante très doucement la liqueur, de manière que les parties les plus légères et les plus ténues de la masse porphyrisée soient seules entraînées par l'eau. Cette opération étant répétée plusieurs fois, la poudre métallique finit par rester au fond du mortier, entièrement débarrassée de matières étrangères. Ce traitement doit être appliqué toutes les fois qu'on cherche à découvrir un métal quelconque dont le culot n'est pas immédiatement perceptible à l'œil nu.

f. *La matière ne se dissout pas dans la soude et ne fournit pas de culot métallique, mais le charbon se recouvre d'un enduit d'oxyde régénéré.* — Dans ce cas sont :

Le *zinc*, qui donne un enduit *blanc*.

Le *cadmium*, dont l'enduit est *rouge brun* ou *jaune foncé*.

g. *La matière donne avec la soude un culot métallique, et la surface du charbon, autour de la pièce d'essai, est recouverte d'un enduit.*

Cette réaction appartient aux corps suivants :

Plomb. Il donne un enduit *jaune*, et le culot métallique, mou et malléable, se laisse aplatir sous le marteau. (Au feu d'oxydation et sur le fil de platine, l'oxyde de plomb se dissout aisément dans la soude, en donnant un verre limpide qui devient jaunâtre et opaque par le refroidissement.)

Bismuth. Il donne un enduit *jaune brun*, ainsi que des grains métalliques cassants sous le marteau.

Antimoine. Il donne un enduit *blanc* et un culot très cassant.

h. *La matière donne avec la soude un culot métallique ductile et brillant, mais sans formation d'enduit sur le charbon.*

Dans ce cas sont les oxydes ou sels de :

Étain. Sur le fil de platine l'oxyde d'étain se combine avec la soude avec effervescence.

Argent,

Cuivre,

Or.

199. **Essai au nitrate de cobalt.** — Cet essai, borné aux substances blanches ou incolores, fournit immédiatement quelques renseignements utiles, suivant la coloration qu'elles prennent au contact du sel de cobalt. On humecte légèrement la matière placée sur le charbon avec une goutte de la solution du sel, et on la calcine fortement ; on obtient alors :

Un verre bleu avec les. . . . . { phosphates, borates, et silicates } alcalins.

Une masse bleue non fondue avec { l'alumine et plusieurs de ses combinaisons, l phosphate d'alumine, et quelques silicates.

Une masse d'un beau vert avec. . .	l'oxyde de zinc.
Une masse bleu verdâtre avec . . .	l'oxyde d'étain.
Une masse rouge de chair avec. . .	la magnésie.
Une masse grise ou noire avec. . .	la strontiane et la chaux.

II.

DÉSAGRÉGATION ET DISSOLUTION.

200. **Pulvérisation.** — Dans l'analyse par voie humide on n'opère que sur des corps en dissolution ; il faut donc rendre solubles ceux qui ne le sont pas déjà. Le premier soin du chimiste consiste, dans ce cas, à diviser, à réduire en poudre la matière qu'il s'agit d'examiner. Le succès de l'analyse dépend souvent de cette opération préliminaire.

La pulvérisation se fait de diverses manières, suivant la nature de la substance. Si elle n'est pas d'une dureté très considérable, on peut la broyer dans un mortier de verre ou de porcelaine ; mais dans un grand nombre de cas, il faut vaoir recours à un mortier d'agate, et apporter à la porphyrisation un soin tout particulier, afin qu'aucune portion de la matière ne puisse échapper aux réactions ultérieures. Souvent aussi, lorsque la substance a déjà atteint un certain degré de division, faut-il encore, pour la réduire en une poudre impalpable, l'agiter avec de l'eau, laisser déposer les parties les plus lourdes, et décanter le liquide surnageant ; celui-ci ne retient ainsi que les particules les plus ténues, qu'on peut laisser déposer à leur tour ou recueillir sur un filtre. Cette lévigation doit surtout être appliquée aux silicates.

Il faut, en général, éviter l'emploi des mortiers métal-

liques ; cependant, dans certains cas, on peut faire usage d'instruments d'acier bien trempé. Pour réduire en poudre des substances très dures et dont on ne possède que de très petites quantités, on emploie avec avantage le mortier d'Abich. Voici en quoi il consiste : Dans un disque d'acier bien trempé AB (fig. 18), se trouve une excavation cylindrique de 4 ou 5 millimètres de profondeur. Sur celle-ci est ajusté un cylindre creux DE de 25 millimètres de diamètre et de 20 millimètres de hauteur. Un cylindre massif FG glisse à frottement dans le cylindre creux DE, et vient, par sa partie inférieure, parfaitement plane et polie, s'appliquer exactement sur la surface du disque. S'agit-il de pulvériser une substance, on en place un fragment dans l'intérieur du mortier, et on l'écrase en donnant de légers coups de marteau sur le cylindre massif. On obtient ainsi une poudre assez fine, qu'on achève de pulvériser dans le mortier d'agate.

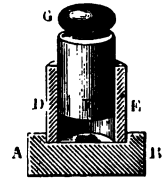


Fig. 18.

201. **Action de l'eau.** — A moins de connaître déjà d'avance le genre de dissolvant qui convient à une substance, on commence toujours, après l'avoir pulvérisée, par essayer sur elle l'action de l'eau. Si, après l'agitation et un contact suffisamment prolongé avec ce liquide, la matière ne paraît pas se dissoudre, on expose le matras ou le tube qui la renferme à la flamme de la lampe à alcool, et l'on maintient le liquide en ébullition pendant quelque temps. Plusieurs cas peuvent se présenter :

1° La substance se dissout entièrement dans l'eau, en donnant une liqueur parfaitement limpide.

2° Elle y est tout à fait insoluble ; pour s'en assurer, il suffit, après une ébullition prolongée, de filtrer le liquide et d'en évaporer quelques gouttes dans une capsule ou sur une lame de platine ; cette évaporation ne laisse alors aucun résidu.

3° La substance est en partie soluble dans l'eau. Dans ce cas, malgré une ébullition prolongée, on a une partie solide qui refuse de se dissoudre, et une liqueur laissant par l'évaporation un résidu plus ou moins considérable. La partie dissoute et la partie insoluble sont alors isolées par le filtre et examinées séparément.

On n'éprouve aucun embarras dans les deux premiers cas, où la solubilité ou l'insolubilité de la matière est parfaitement tranchée. Mais lorsque la substance ne se dissout qu'en partie, il est nécessaire de s'assurer si cette solubilité partielle tient à un mélange de plusieurs corps, ou simplement à la faible solubilité d'une substance unique dont l'eau, entièrement saturée, refuse de dissoudre davantage.

Pour résoudre cette question, il suffit de traiter à plusieurs reprises, par l'eau distillée, le résidu séparé de la liqueur par filtration ou décantation, et d'examiner chaque fois si quelques gouttes de la liqueur limpide laissent, par l'évaporation, un dépôt à peu près constant. S'il en est ainsi, la substance n'est évidemment pas un mélange, mais un corps peu soluble qui se dissoudrait en totalité par un traitement suffisamment prolongé. Si, au contraire, ces lavages successifs ont pour effet de dimi-

nuer chaque fois et de faire disparaître finalement le résidu produit par l'évaporation de quelques gouttes du liquide, il est clair que la substance est un mélange formé d'une partie insoluble, et d'une partie soluble entièrement contenue dans les eaux de lavage.

Quelquefois l'eau ne paraît avoir aucune action dissolvante, et ne donne, par l'évaporation sur la lame de platine, que des taches à peine sensibles. Celles-ci peuvent tenir soit à des traces d'impuretés, soit à une solubilité extrêmement faible de la matière. Dans ce dernier cas, il n'y a aucun inconvénient à la considérer comme insoluble, puisque, en analyse, on entend par là toute substance qui ne se dissout pas en quantité suffisante pour donner des réactions parfaitement nettes.

202. **Action de l'acide chlorhydrique.** — Toute matière insoluble dans l'eau doit être soumise à l'action de l'acide chlorhydrique étendu, ou au besoin, à celle du même acide concentré et bouillant. A cet effet, on introduit une petite quantité de la matière finement pulvérisée dans un petit matras ou dans un tube fermé par un bout, et l'on verse sur elle de l'acide chlorhydrique. Si, après un contact de quelques instants, il ne se manifeste aucun phénomène, et que la liqueur reste incolore, on la chauffe sur la lampe à alcool, légèrement d'abord, puis jusqu'à l'ébullition. Lorsque la substance est attaquée par ce traitement, il faut porter son attention sur la nature des gaz qui peuvent se dégager. Ainsi les carbonates se dissolvent avec effervescence et émettent du *gaz carbonique;* les chromates et la plupart des peroxydes mettent en liberté du *chlore;* beaucoup de

sulfures dégagent de l'*hydrogène sulfuré ;* les cyanures exhalent de l'*acide cyanhydrique;* les sulfites et les hyposulfites dégagent de l'*acide sulfureux.*

Enfin il existe plusieurs silicates naturels qui sont attaqués d'une manière plus ou moins complète par l'acide chlorhydrique concentré. Les bases de ces sels se dissolvent alors, et la *silice* éliminée apparaît sous la forme d'un précipité gélatineux ou pulvérulent. Ces silicates sont souvent mélangés avec des carbonates, et quelquefois avec des sulfures : dans ce cas, la précipitation de la silice est accompagnée d'un dégagement de gaz carbonique ou sulfhydrique.

La matière traitée par l'acide chlorhydrique peut, ou résister à l'attaque, ou s'y dissoudre en totalité, ou ne s'attaquer que partiellement et laisser alors un résidu. Dans ce dernier cas, le traitement par l'acide chlorhydrique a toujours pour effet d'opérer la séparation complète de certaines parties de la matière; comme précédemment, on examine alors à part la portion dissoute et la portion insoluble.

Lorsque l'action de l'acide chlorhydrique paraît terminée, on étend d'eau distillée la liqueur acide, puis on la soumet à l'action des réactifs, en se conformant à la marche qui sera indiquée plus loin.

203. **Action de l'acide nitrique et de l'eau régale.** — Les substances inattaquables par l'acide chlorhydrique sont à traiter par l'acide nitrique ou par l'eau régale.

L'acide nitrique est l'oxydant le plus énergique de la voie humide ; c'est le dissolvant par excellence des métaux et des alliages, qu'il transforme en nitrates, avec

dégagement de bioxyde d'azote ou de vapeurs rutilantes.

Peu de métaux résistent à l'action de cet agent; il les dissout tous, à l'exception de l'*or* et du *platine*, qui n'en sont pas attaqués, et de l'*étain* et de l'*antimoine*, qu'il convertit en oxydes blancs insolubles.

Il peut arriver qu'en dissolvant, dans l'acide nitrique, des métaux ou des alliages, exempts d'étain et d'antimoine, on obtienne néanmoins un précipité blanc; mais ce précipité est dû à des nitrates qui, peu solubles dans l'acide nitrique, au sein duquel ils se trouvent, se dissolvant aisément dans l'eau. Avant d'attribuer le précipité blanc insoluble à la présence de l'étain ou de l'antimoine, il faut donc s'assurer d'abord s'il est réellement insoluble dans l'eau.

Les métaux nobles, l'or et le platine, qui refusent de se dissoudre dans l'acide nitrique, ainsi que dans l'acide chlorhydrique, employés isolément, se dissolvent au contraire avec facilité à l'état de chlorures, dans un mélange des deux acides. C'est ce mélange qui constitue l'*eau régale* (9).

Sous l'influence de l'acide nitrique, beaucoup de sulfures abandonnent du soufre, qui se transforme lentement en acide sulfurique; quelques autres sont convertis en sulfates. Avec le sulfure de plomb, par exemple, on obtient alors du sulfate de plomb insoluble. Les sulfures d'étain et d'antimoine sont décomposés et transformés en oxydes blancs, insolubles dans l'acide nitrique pur.

L'attaque des sulfures exige en général l'emploi d'un acide très concentré et même fumant. Pour tous les autres corps, et notamment pour les métaux et alliages,

il suffit d'un acide pur, d'une densité de 1,2. Lorsque la dissolution est opérée, on étend la liqueur d'eau distillée avant de la traiter par les réactifs.

Bien que l'acide nitrique dissolve bien plus de corps que l'acide chlorhydrique, il y aurait de l'inconvénient à l'employer de préférence à ce dernier, car il peut entraver et compliquer l'action de certains réactifs, par exemple celle de l'hydrogène sulfuré, et un excès d'acide nitrique est toujours plus difficile à enlever d'une liqueur qu'un excès d'acide chlorhydrique. En général, il ne faut avoir recours à l'acide nitrique que pour les corps qui résistent à l'action de l'acide chlorhydrique ou pour lesquels on aurait un intérêt particulier à éviter la présence de ce dernier acide.

204. **Traitement des corps insolubles dans l'eau et les acides.** — Lorsqu'une substance résiste à tous les dissolvants, à l'eau, à l'acide chlorhydrique, à l'acide nitrique et même à l'eau régale, employés successivement, elle a besoin d'être soumise à un traitement spécial qui dissocie ses éléments pour les engager dans des combinaisons nouvelles, susceptibles d'être dissoutes. Cette désagrégation peut toujours s'effectuer par la fusion de la substance avec le carbonate de potasse ou le carbonate de soude ; quelquefois même on réussit à l'opérer par voie humide, au moyen d'une dissolution concentrée et bouillante de carbonate alcalin. L'action de ces carbonates est aisée à saisir : ils décomposent la substance de telle sorte, que les acides qu'elle renferme s'unissent à la potasse ou à la soude pour former des sels à excès de base, fort solubles, tandis que les oxydes éliminés par

ces alcalis passent à l'état de carbonates insolubles dans l'eau, mais attaquables par les acides.

Combinaison insoluble :	Acides.....	Sels alcalins solubles.
	Oxydes métalliques	
Carbonate alcalin :	Alcali	Carbonates attaquables par les acides.
	Acide carbonique .	

Dans certains cas, la désagrégation des substances insolubles est à modifier suivant la nature de leurs parties constituantes ; aussi, pour se guider à cet égard, est-il toujours nécessaire de se rappeler les résultats fournis par les essais au chalumeau. Nous allons résumer ces caractères pyrognostiques, et indiquer le mode de désagrégation approprié à chaque cas particulier.

Les corps insolubles dans l'eau et les acides se bornent aux suivants, qui peuvent se rencontrer seuls ou mélangés les uns avec les autres :

1° Silice et Silicates. — Ils donnent avec le sel de phosphore une masse de silice nageant dans la perle; avec la soude, souvent avec effervescence, une perle transparente.

Les silicates naturels ou artificiels (verres, poteries, scories) qui ne sont pas attaqués par les acides, se fondent avec 3 ou 4 fois leur poids d'un mélange de carbonate de potasse et de carbonate de soude. Lorsqu'il s'agit d'y découvrir des alcalis, on effectue la désagrégation avec de l'hydrate de baryte ou avec de l'acide fluorhydrique. (Voyez plus bas pour les détails.)

2° Sulfates de baryte, de strontiane, de chaux et de plomb. — Fondus sur le charbon avec la soude, ils fournissent une masse hépatique qui, étant humectée, développe une tache noire sur une lame d'argent poli. Le sulfate de plomb donne aussi par cet essai un culot métallique entouré d'un enduit jaune.

On opère la désagrégation en faisant fondre la substance avec un mélange de carbonate de soude et de carbonate de potasse; la masse fondue est reprise par l'eau bouillante et séparée du résidu par le

filtre. La liqueur filtrée contient l'acide, et le résidu, bien lavé, renferme les bases à l'état de carbonates.

Les mêmes corps peuvent aussi être attaqués par voie humide, en partie du moins, si on les soumet à une ébullition prolongée avec une dissolution concentrée de carbonate de potasse.

3° Chlorure, Bromure et Iodure d'argent. — Ils fondent avec facilité. Chauffés sur le charbon avec de la soude, ils donnent un culot d'argent malléable et sans enduit. La soude provenant de la fusion de ces corps, étant introduite en petite quantité dans une perle de sel de phosphore saturée d'oxyde de cuivre, colore la flamme extérieure du chalumeau en bleu (chlore), bleu verdâtre (brome), ou vert (iode). (Voy. p. 211.)

La désagrégation peut être effectuée par voie humide avec du zinc et de l'acide sulfurique étendu, et par voie sèche, dans un creuset de terre, avec de la chaux ou un carbonate alcalin ; on obtient dans les deux cas de l'argent métallique.

4° Fluorure de calcium et Fluorures métalliques. — Mêlés avec du sel de phosphore préalablement fondu, et placés dans un tube coudé ouvert par les deux bouts (fig. 19), ils dégagent, sous le dard du

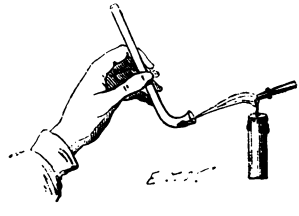


Fig. 19.

chalumeau, de l'acide fluorhydrique qui se condense sur les parois supérieures du tube et en dépolit le verre.

On les désagrége par la fusion avec le carbonate de soude; la masse est reprise par l'eau bouillante. On peut aussi les désagréger par l'acide sulfurique concentré.

5° Oxyde de chrome et Fer chromé. — Avec le sel de phosphore et

le borax, on obtient des perles vertes tant à la flamme intérieure qu'à la flamme extérieure.

La désagrégation s'effectue par la fusion avec du bisulfate de potasse, ou avec un mélange de carbonate alcalin et de nitrate de potasse.

Le fer chromé est à soumettre à deux traitements successifs: après l'avoir réduit en poudre impalpable, on commence par le fondre avec 4 fois son poids de bisulfate de potasse, en maintenant longtemps la fusion; la masse, refroidie, est ensuite fondue avec le double de son volume d'un mélange de parties égales de carbonate de soude et de nitrate de potasse. De cette manière la désagrégation devient complète.

6° Oxyde d'antimoine et Oxyde d'étain (ayant subi une forte calcination). — Fondus avec la soude sur le charbon, ils donnent un grain métallique, ductile pour l'étain, cassant pour l'antimoine.

Par la fusion avec 3 ou 4 fois leur poids de carbonate alcalin, ces oxydes deviennent solubles dans l'acide chlorhydrique.

Aux corps précédents, il faut encore ajouter quelques métaphosphates et certains arséniates acides, ayant subi une forte calcination; ces corps ne se rencontrent d'ailleurs que très rarement. Enfin, le charbon et toutes les variétés du carbone sont également insolubles dans les différents véhicules. Le carbone disparaît lorsqu'on le chauffe fortement sur une feuille de platine, en y dirigeant le dard du chalumeau; fondu avec du salpêtre, il le transforme avec déflagration en carbonate alcalin.

205. La désagrégation par voie sèche s'opère presque toujours dans des creusets de platine ou d'argent. L'attaque se fait au creuset de platine avec les carbonates alcalins, au creuset d'argent avec les alcalis caustiques [1]. Mais il faut toujours éviter l'emploi des creusets métalliques, lorsque les essais au chalumeau ont décelé dans un corps la présence de l'arsenic ou d'un métal très ré-

[1] Les alcalis caustiques altèrent le platine.

ductible, comme l'antimoine, le plomb, l'étain, le bismuth, l'argent.

Attaque au creuset de platine. — La substance réduite en poudre impalpable est intimement mélangée avec 4 fois son poids d'un mélange de carbonate de potasse et de carbonate de soude. Pour désagréger les silicates et les sulfates insolubles, il faut, de préférence à chacun de ces carbonates isolément, employer un mélange de 10 parties de carbonate de soude effleuri, et de 13 parties de carbonate de potasse desséché. Ce mélange, ayant un point de fusion inférieur à celui de chacune de ses parties constituantes, permet d'effectuer avec facilité les désagrégations sur la lampe à alcool à double courant d'air.

Après avoir introduit dans le creuset le mélange de matière et de carbonate alcalin, on adapte au creuset son couvercle, et on le chauffe de manière à déterminer la fusion de la masse; pour que l'attaque soit complète, et qu'aucune parcelle de la substance n'échappe à la désagrégation, cette fusion doit être entretenue pendant environ une demi-heure. On saisit alors le creuset avec une pince, et l'on verse la masse encore liquide dans une capsule de platine ou d'argent. La matière, réduite ainsi en plaques minces, est aisément attaquée par les dissolvants; on peut même en favoriser la dissolution en pulvérisant d'abord les plaques, ce qui est sans inconvénient pour les analyses qualitatives. On fait bouillir la matière, à deux ou trois reprises, avec de l'eau distillée, et l'on filtre chaque fois la solution produite. Les liqueurs réunies renferment tous les acides de la substance pro-

posée. Ensuite on verse de l'acide chlorhydrique sur le résidu, de manière à décomposer les carbonates ; quand l'effervescence a cessé, on ajoute de l'eau à la solution acide, et l'on a ainsi une nouvelle liqueur contenant toutes les bases.

Dans le cas particulier d'un silicate, on attaque immédiatement par l'acide chlorhydrique la matière fondue ; de cette manière une partie de la silice se sépare sous la forme d'un précipité gélatineux, tandis qu'une autre partie reste en dissolution. Pour rendre la silice complétement insoluble, il faut, quand l'action de l'acide chlorhydrique est terminée, évaporer à siccité toute la liqueur, et calciner légèrement le résidu. En reprenant celui-ci par l'acide chlorhydrique et en étendant d'eau, on obtient une liqueur qui contient tous les oxydes métalliques, et qu'on sépare de toute la silice au moyen du filtre ; la silice, restée sur le filtre, doit être blanche après le lavage et posséder tous les caractères qui en indiquent la pureté.

Attaque au creuset d'argent. — La désagrégation d'une substance par la potasse caustique s'exécute comme l'attaque au creuset de platine par les carbonates alcalins ; seulement elle présente l'avantage, par suite de l'énergie plus grande de cet alcali, d'exiger une température moins élevée.

206. *Désagrégation par l'hydrate de baryte.* — Lorsqu'un silicate contient des alcalis, ou qu'on a intérêt à s'assurer de la présence ou de l'absence de ces bases, on ne peut évidemment pas désagréger la substance avec les carbonates alcalins ou les alcalis fixes. On a recours, dans ce cas, à l'hydrate de baryte ; ce corps fond au

rouge faible sans perdre son eau d'hydratation. Lorsqu'on fait fondre un silicate avec 4 fois son poids d'hydrate de baryte, il se forme un silicate de baryte basique, et les oxydes sont mis en liberté. En traitant la masse fondue par l'acide chlorhydrique très étendu, évaporant à sec la solution, et reprenant le résidu par l'acide chlorhydrique très étendu, on ne dissout pas la silice, tandis que tous les oxydes passent dans la liqueur à l'état de chlorures.

Les désagrégations à l'hydrate de baryte se font dans des creusets de platine ou d'argent.

Désagrégation par l'oxyde de plomb. — Les matières renfermant des alcalis et de la baryte s'attaquent très bien, si on les fait fondre dans un creuset de platine avec de l'oxyde de plomb ; seulement il faut, dans ce cas, éviter avec soin la présence des matières organiques et empêcher surtout que les gaz produits par la combustion du charbon ne s'introduisent dans l'intérieur du creuset, où ils pourraient réduire du plomb à l'état métallique. On garantit parfaitement le creuset de platine en l'enfermant dans un creuset de terre, qu'on remplit ensuite de magnésie calcinée.

Après l'attaque, on reprend la matière par l'acide nitrique.

Désagrégation par l'acide fluorhydrique. — Cet acide attaquant d'une manière complète tous les silicates, on peut fort bien l'employer pour la recherche des alcalis ; mais ce mode de désagrégation n'est usité que dans l'analyse quantitative. (Voyez le second volume de cet ouvrage.)

III.

ESSAIS PAR LA VOIE HUMIDE.

207. Toute substance qu'on se propose d'analyser peut être obtenue en dissolution par l'un ou l'autre des procédés décrits précédemment. Dans la plupart des cas, on apprend déjà par ces premiers essais, ainsi que par les essais au chalumeau, quelles sont les substances sur lesquelles il faut plus particulièrement porter son attention; mais ces renseignements ne sont jamais suffisants, et il faut absolument recourir à l'emploi des réactifs par voie humide pour qu'aucun élément n'échappe à l'investigation.

Les phénomènes qui se manifestent dans cette nouvelle phase de l'analyse sont assez tranchés pour permettre de déterminer successivement et avec certitude tous les corps faisant partie de la substance proposée. Toutefois, on le conçoit, le choix des réactifs n'est pas arbitraire, et il faut, au contraire, suivre une marche systématique, et observer les réactions dans un ordre déterminé. Cette marche repose sur l'emploi d'un certain nombre de *réactifs généraux*, c'est-à-dire de réactifs qui se comportent dans les mêmes circonstances, à l'égard d'un nombre limité de corps, d'une manière sinon identique, du moins semblable, et permettent ainsi de diviser en *groupes analytiques* tous les corps contenus dans une dissolution. L'emploi de ces réactifs généraux n'a pas précisément pour but de distinguer ou de séparer certains corps, bien que, dans

beaucoup de cas, ils puissent également servir pour cet objet; mais on se propose, en en faisant usage, de former un premier classement qui facilite et prépare les moyens d'effectuer ultérieurement la séparation et la détermination de chaque corps. Les réactifs généralement employés pour caractériser les corps par groupes sont : pour les métaux et les oxydes, l'*hydrogène sulfuré*, le *sulfhydrate d'ammoniaque*, le *carbonate d'ammoniaque*, la *potasse* et l'*ammoniaque caustiques;* pour les acides, les *acides sulfurique*, *chlorhydrique* ou *nitrique concentré*, le *chlorure de baryum* (ou le *nitrate de baryte*), le *chlorure de calcium* (ou l'*eau de chaux*), le *sulfate de magnésie* (ou le *chlorure de magnésium*), le *perchlorure de fer* et le *nitrate d'argent*. La *solution d'indigo* sert à reconnaître tous les acides riches en oxygène ou ceux qui mettent aisément du chlore en liberté.

208. *Examen de la solution.* — Pour toutes les substances directement solubles dans l'eau, il importe de déterminer si la solution qu'elles donnent est acide, neutre ou alcaline aux papiers réactifs. Une dissolution neutre ne contient, en général, que des sels alcalins ou alcalino-terreux, car les sels de la plupart des autres oxydes métalliques ont une réaction acide. La présence d'un alcali libre exclut d'une dissolution exempte de matières organiques fixes tous les oxydes métalliques insolubles dans les liqueurs alcalines. Les oxydes alcalino-terreux ne peuvent pas non plus exister dans une solution alcaline, lorsque cette alcalinité est due aux carbonates alcalins. Cependant les oxydes, les cyanures ou les sulfures métalliques solubles dans une dissolution

de cyanure de potassium ou de sulfure alcalin font exception à cette règle. Il en est de même des oxydes de fer, de chrome et de cuivre, ainsi que de l'alumine, quand la liqueur contient des matières organiques non volatiles.

La manière dont une liqueur se comporte avec les papiers réactifs est surtout à prendre en considération, lorsqu'il s'agit d'une solution dont on ne connaît pas l'origine ou qu'on n'a pas préparée soi-même. Dans les cas de cette nature, il faut en outre compléter ces premières indications en cherchant si la liqueur contient des principes fixes ou volatils : il suffit, pour cela, d'en soumettre une petite quantité à une évaporation ménagée; si l'on obtient, dans ces circonstances, un résidu fixe, il faut examiner de quelle manière il se comporte au chalumeau. Par ces essais, d'ailleurs si simples, et qui pour ce motif ne doivent jamais être négligés, on acquiert toujours des notions importantes sur la nature des substances contenues dans la liqueur proposée.

Lorsqu'une dissolution est colorée, la nature de la coloration fournit souvent des indications utiles. Ainsi, par exemple, les solutions des sels de cuivre et de quelques sels de chrome sont colorées en *bleu* ou en *vert;* celles des sels de nickel, sont colorées en *vert;* celles des chromates, des sels de fer, d'or et de platine, sont, suivant leur concentration, colorées en *jaune* ou en *rouge jaunâtre;* enfin, les solutions des sels de cobalt sont colorées en *rose* ou en *cramoisi.*

Après cet examen préliminaire de la liqueur, on la divise en trois parts : l'une destinée à la recherche des bases; l'autre, à celle des acides; la troisième, pour servir de

réserve. Comme les réactions des métaux sont en général nettes et bien tranchées, et qu'on arrive promptement à les déterminer tous d'une manière certaine, il est d'usage de commencer l'analyse par la recherche des bases, et de passer ensuite à celle des acides. Toutes les bases ne pouvant pas exister simultanément avec tous les acides dans une même dissolution, la découverte de certaines bases permet souvent à l'expérimentateur de se prononcer sur la présence ou l'absence d'un grand nombre d'acides.

Les résultats auxquels on est conduit par l'application de la marche générale que nous allons décrire doivent toujours être contrôlés; avant d'admettre définitivement la présence d'un corps, il faut chercher à confirmer les résultats qu'on a obtenus pour chaque acide et chaque base, par les réactions indiquées dans la DEUXIÈME PARTIE de ce volume.

A. RECHERCHE DES BASES OU DES MÉTAUX [1].

209. *Emploi des réactifs généraux.* — Lorsque la liqueur proposée est neutre, on l'aiguise d'une petite quantité d'un acide minéral. L'acide dont on se sert pour cela est ordinairement l'*acide chlorhydrique;* cependant on y substitue quelquefois l'acide nitrique. Quand on fait usage d'acide chlorhydrique, il faut se rappeler que cet acide

[1] Les acides de l'arsenic trouvent leur place dans cette recherche, parce que l'arsenic se comporte comme un métal avec les réactifs généraux.

produit un précipité de chlorures dans les dissolutions des sels d'argent, de plomb et de mercure au minimum. Il faut éviter une addition d'acide trop forte, car elle pourrait entraver les réactions ultérieures.

La solution rendue acide est ensuite traitée successivement par l'*hydrogène sulfuré*, puis, après que ce premier réactif a produit tout son effet, par le *sulfhydrate d'ammoniaque*, et enfin par le *carbonate d'ammoniaque*. Ces trois réactifs permettent de classer tous les métaux en cinq groupes; cette division est fondée sur les propriétés des sulfures métalliques.

Il existe, en effet :

a. Une série de sulfures insolubles à la fois dans l'eau et dans les acides étendus. L'hydrogène sulfuré ajouté à la solution de la matière précipitera tous les métaux correspondant à ces sulfures.

b. Certains sulfures de la série précédente sont susceptibles de se combiner avec les sulfures alcalins pour former des sulfosels solubles dans l'eau. Par conséquent, si l'on met le précipité produit par l'hydrogène sulfuré en digestion avec du sulfhydrate d'ammoniaque, celui-ci dissoudra les sulfures avec lesquels il peut entrer en combinaison, tandis que les autres sulfures formeront un résidu insoluble.

D'après cela, tous les métaux précipitables par l'hydrogène sulfuré dans une liqueur légèrement acide peuvent être divisés en deux groupes : *métaux dont les sulfures sont solubles dans le sulfhydrate d'ammoniaque*, et *métaux dont les sulfures sont insolubles dans ce réactif*.

MÉTAUX PRÉCIPITABLES PAR L'HYDROGÈNE SULFURÉ
dans une liqueur légèrement acide.

PREMIER GROUPE.	DEUXIÈME GROUPE.
Métaux dont les sulfures sont solubles dans le sulfhydrate d'ammoniaque.	Métaux dont les sulfures sont insolubles dans le sulfhydrate d'ammoniaque.
Antimoine.	Plomb.
Arsenic.	Argent.
Étain.	Mercure.
Or.	Cuivre.
Platine.	Cadmium.
	Bismuth.

c. Les sulfures d'une troisième série sont insolubles dans l'eau, mais ils sont décomposés par les acides minéraux, et s'y dissolvent. Les métaux correspondant à ces sulfures ne seront donc pas précipités par l'hydrogène sulfuré dans une liqueur acide, mais ils le seront toujours par un sulfure alcalin, aux dépens duquel l'acide libre est neutralisé. Les métaux appartenant à ce groupe sont les suivants :

MÉTAUX QUI NE SONT PAS PRÉCIPITÉS PAR L'HYDROGÈNE SULFURÉ
dans une liqueur acide, mais qui sont précipités par le sulfhydrate d'ammoniaque.

TROISIÈME GROUPE.

Nickel, Cobalt, Fer, Zinc, Manganèse,	précipités à l'état de sulfures.
Aluminium, Chrome,	précipités à l'état d'oxydes.

d. Enfin, les sulfures d'une quatrième catégorie sont

solubles dans l'eau. Les métaux correspondant à ces sulfures ne seront donc précipités dans aucune circonstance, ni par l'hydrogène sulfuré, ni par le sulfhydrate d'ammoniaque. Parmi ces métaux, les uns donnent des carbonates insolubles dans l'eau, les autres des carbonates solubles dans ce liquide; de là deux groupes :

MÉTAUX QUI NE SONT PRÉCIPITÉS NI PAR L'HYDROGÈNE SULFURÉ NI PAR LE SULFHYDRATE D'AMMONIAQUE.

QUATRIÈME GROUPE.	CINQUIÈME GROUPE.
Métaux qui sont précipités par les carbonates alcalins.	Métaux qui ne sont pas précipités par les carbonates alcalins.
Baryum.	Potassium.
Strontium.	Sodium.
Calcium.	Ammonium.
Magnésium.	

(Dans le cas des phosphates, des oxalates ou des fluorures, les métaux du quatrième groupe se précipitent par le sulfhydrate d'ammoniaque. En présence des sels ammoniacaux, la magnésie n'est pas précipitée par les carbonates alcalins.)

Ainsi, les vingt-cinq métaux dont nous avons à nous occuper peuvent être rangés, avec le concours de trois réactifs, en cinq groupes parfaitement tranchés. Tout le travail de l'analyse se réduit donc à découvrir et à distinguer les uns des autres les quelques métaux qui font partie d'un même groupe.

Voici un aperçu des effets produits par l'emploi successif, comme réactifs, de l'acide chlorhydrique, de l'hydrogène sulfuré, du sulfhydrate d'ammoniaque et du carbonate d'ammoniaque :

ACIDE CHLORHYDRIQUE.	HYDROGÈNE SULFURÉ.		
		PRÉCIPITE A L'ÉTAT DE SULFURES, DANS UNE SOLUTION ACIDE.	
PRÉCIPITE A L'ÉTAT DE CHLORURES.	PRÉCIPITE DU SOUFRE ET RÉDUIT A UN DEGRÉ D'OXYDATION INFÉRIEUR.	SULFURES SOLUBLES DANS LE SULFHYDRATE D'AMMONIAQUE.	SULFURES INSOLUBLES DANS LE SULFHYDRATE D'AMMONIAQUE.
Plomb, blanc, cristallin, soluble dans l'eau bouillante, insoluble dans l'ammoniaque. **Argent**, blanc, caillebotté, soluble dans l'ammoniaque. **Mercure** (protochlorure), blanc, pulvérulent devenant noir par l'ammoniaque. Dans une solution alcaline, l'acide chlorhydrique (ou l'acide nitrique) peut aussi précipiter ; la *silice*, l'*acide borique*, l'*acide antimonique* et plusieurs *oxydes*, *cyanures* et *sulfures* solubles dans les alcalis.	**Fer**. Les sels de sesquioxyde se décolorent en passant à l'état de sels de protoxyde. **Chrome**. Les chromates, jaunes ou rouges, passent à l'état de sels de chrome verts. Il peut aussi se précipiter du soufre, si la liqueur renferme du *chlore*, du *brome* ou de l'*iode libres*, de l'*acide sulfureux*, de l'*acide nitreux*, de l'*acide chlorique*, *hypochloreux*, *bromique*, etc.	**Étain**. Sels de protoxyde, brun ; sels de bioxyde, jaune. La solution du protosulfure dans le sulfhydrate d'ammoniaque est précipitée par les acides à l'état de bisulfure jaune. **Antimoine**, orangé. **Arsenic**, jaune, soluble dans l'ammoniaque. La précipitation se fait surtout à chaud. **Or**, brun noir. **Platine**, noir.	**Plomb**, noir. **Argent**, noir. **Mercure**, noir. Avec peu d'hydrogène sulfuré, les sels de bioxyde donnent d'abord un précipité blanc, qui devient ensuite brun, puis noir par un excès d'hydrogène sulfuré. **Cuivre**, noir. **Cadmium**, jaune. **Bismuth**, noir.

SULFHYDRATE D'AMMONIAQUE.			CARBONATE D'AMMONIAQUE.	
PRÉCIPITE			PRÉCIPITE EN PRÉSENCE DU CHLORHYDRATE D'AMMONIAQUE, DANS UNE SOLUTION NEUTRE.	NE PRÉCIPITE PAS EN PRÉSENCE DU CHLORHYDRATE D'AMMONIAQUE.
...ÉTAT ...LFURES.	A L'ÉTAT D'OXYDES.	A L'ÉTAT DE PHOSPHATES OU D'OXALATES, SI LA LIQUEUR RENFERME CES SELS.		
...el, noir; ...cipité se ...it en petite quantité, ...le sulfhydrate d'ammoniaque (à excès ...oniaque); ...peu soluble ...ns l'acide ...hydrique ...u et dans ...acétique. **...ilt**, noir; ...cipité est ...uble dans ...chlorhydrique ...étendu ...ns l'acide ...ue. **...noir.** Il ...pas précipité ...s'il est à ...t de fer...ure. **...blanc**; le ...ité est insoluble dans ...acétique. **...ganèse**, ...uleur de	**Aluminium**, incolore. **Chrome**, vert. Ces précipités sont solubles dans la potasse.	**Magnésium**, blanc cristallin (seulement dans le cas des phosphates). **Baryum**, blanc. **Strontium**, blanc. **Calcium**, blanc. Tous ces précipités sont insolubles dans la potasse ; les phosphates terreux sont solubles dans l'acide acétique ; l'oxalate de chaux est insoluble dans l'acide acétique. **Aluminium**, blanc, soluble dans la potasse (seulement dans le cas des phosphates.	**Baryum**, blanc. **Strontium** blanc. **Calcium**, blanc.	**Magnésium** Est précipité par le phosphate de soude. **Potassium**, **Sodium** **Ammonium**, } ne sont pas précipités par le phosphate de soude.

210. Pour que les données fournies par les réactifs généraux n'induisent jamais en erreur, il importe de se conformer aux règles suivantes :

a. *La précipitation opérée par chacun des réactifs généraux doit toujours être complète.* Pour obtenir ce résultat, le réactif doit être ajouté à la liqueur goutte à goutte, aussi longtemps qu'une précipitation se manifeste. Comme la présence du précipité, en suspension dans la solution, peut à cet égard laisser de l'incertitude, il faut agiter la liqueur pour rassembler le précipité. On verse ensuite une petite quantité du réactif dans la liqueur limpide surnageante, et l'on recommence cette opération tant qu'un nouveau précipité se forme. Dans le cas de l'hydrogène sulfuré, il est facile de reconnaître si la précipitation est complète : il suffit de s'assurer si la liqueur, après quelques instants d'agitation, exhale encore une forte odeur d'œufs pourris.

En général, une chaleur modérée et l'agitation favorisent la formation et la précipitation des combinaisons insolubles. (Les dissolutions de platine et celles de l'acide arsénique ne sont précipitées par l'hydrogène sulfuré qu'avec une extrême lenteur ; une température de 60 à 70 degrés favorise beaucoup ces précipitations et surtout celle de l'acide arsénique). Aussi est-il avantageux d'exécuter ces réactions dans des tubes de verre mince fermés par un bout, qu'on puisse directement exposer à la flamme de la lampe à alcool ; ces tubes doivent avoir un diamètre tel que leur ouverture puisse être bouchée avec le pouce. On peut aussi faire usage de petits matras ou de fioles de verre vert et à fond plat.

Pour les précipitations par l'hydrogène sulfuré, on peut directement faire passer ce gaz dans la liqueur. Mais, comme en analyse qualitative, on n'opère, en général, que sur de minimes quantités de matière, il est souvent préférable de se servir d'une dissolution aqueuse d'hydrogène sulfuré.

b. *Les précipités qui correspondent à chacun des groupes doivent être débarrassés d'une manière complète, par des lavages à l'eau, des métaux des groupes suivants encore maintenus en dissolution.* Ces lavages se font, suivant les circonstances, avec de l'eau froide ou chaude, sur un filtre ou par décantation. Dans ce dernier cas, on commence par décanter avec soin, du tube à réaction, tout le liquide nageant au-dessus du précipité; puis on verse sur celui-ci de l'eau distillée et l'on agite; lorsque le dépôt s'est bien formé, et que la liqueur est redevenue limpide, on décante de nouveau, et l'on recommence deux ou trois fois cette opération. On s'assure que le lavage est complet et que le précipité formé par les métaux d'un groupe n'est plus souillé de métaux appartenant à d'autres groupes, lorsque, par l'évaporation de quelques gouttes de la dernière eau de lavage, sur une lame de platine, on n'observe pas de traces appréciables de résidu fixe.

Lorsque les lavages concernent des métaux très oxydables (comme le cuivre), dont les sulfures sont insolubles dans les acides étendus, il est utile, pour prévenir l'oxydation, d'ajouter à l'eau de lavage une petite quantité d'hydrogène sulfuré. S'il s'agit de métaux appartenant au troisième groupe (tels que le fer et le manganèse), on

ajoute à cette eau quelques gouttes de sulfhydrate d'ammoniaque.

On conçoit la nécessité d'observer les deux règles précédentes; car, si les précipitations et les lavages n'étaient pas effectués d'une manière complète, les métaux appartenant à des groupes différents resteraient en partie mélangés les uns avec les autres, et donneraient ainsi lieu, dans les recherches, à des réactions complexes qui, mal interprétées, pourraient occasionner des erreurs.

Traitement des précipités produits par l'acide chlorhydrique.

211. Lorsque la liqueur primitive ne produit aucun précipité par l'addition de l'acide chlorhydrique, on peut être assuré de l'absence des sels d'*argent* et des sels de *mercure au minimum*, et la liqueur ne peut pas non plus contenir alors de grandes quantités de sels de *plomb*. Lorsqu'on obtient un précipité, et que celui-ci ne se redissout pas dans un excès d'acide, la substance peut contenir ces trois métaux ; on recueille alors le précipité sur un filtre, on le lave à l'eau froide, et l'on met à part la liqueur filtrée réunie aux eaux de lavage pour la soumettre au traitement par l'hydrogène sulfuré (214).

Les chlorures précipités par l'acide chlorhydrique présentent les caractères suivants :

Plomb. — Précipité blanc, cristallin, soluble, surtout à chaud, dans une grande quantité d'eau. Une certaine quantité de ce chlorure reste dans la liqueur filtrée, et y est accusée par les réactions ultérieures.

Argent. — Précipité blanc, caséeux, noircissant à la lumière, insoluble dans l'eau et les acides, mais complétement soluble dans l'ammoniaque.

Mercure. — Précipité blanc, pulvérulent. Il est noirci par l'ammoniaque, qui le décompose.

Plomb. — Le précipité, bien lavé à l'eau froide, est mis en digestion avec de l'eau bouillante; s'il contient du chlorure de plomb, celui-ci se dissoudra et l'addition de l'acide sulfurique au liquide ainsi obtenu donnera naissance à du sulfate de plomb, presque insoluble dans l'eau, mais soluble dans le tartrate d'ammoniaque.

Mercure. — Sur le précipité lavé à l'eau bouillante on verse de l'ammoniaque ; s'il contient du protochlorure de mercure [1], celui-ci sera décomposé et noircira; cette réaction ne réussit que si le protochlorure de mercure ne se trouve pas mêlé à une grande quantité de chlorure d'argent, en présence de laquelle il se dissoudrait entièrement dans l'ammoniaque.

Argent. — Si le précipité contient du chlorure d'argent, celui-ci, étant très soluble dans l'ammoniaque, se trouvera en totalité dans le liquide filtré provenant de l'expérience précédente, et sera de nouveau précipité par un excès d'acide nitrique.

212. *Contrôle au chalumeau.* — Il est toujours utile de vérifier par des essais au chalumeau les résultats fournis

[1] L'acide chlorhydrique ne précipite pas les sels de mercure au *maximum*, mais ceux-ci restent dans la liqueur acide et sont plus tard précipités par l'hydrogène sulfuré.

par la voie humide, surtout lorsque ces essais sont d'une exécution facile et présentent une grande netteté. Dans le cas qui nous occupe, ce contrôle se fera de la manière suivante :

Mercure. — On chauffe dans un tube fermé par un bout une petite quantité du précipité, après l'avoir intimement mélangé avec de la soude (fig. 20); le protochlorure de mercure, étant alors décomposé, met en liberté du mercure métallique qui vient se condenser en *a* sur les parois froides du tube, sous la forme d'un abondant sublimé gris, qu'il suffit de frotter avec une baguette de verre pour en réunir les particules excessivement ténues en globules plus visibles.

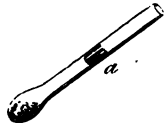


Fig. 20.

Plomb. — Une petite quantité du mélange de précipité et de soude est exposée, sur le charbon, au dard du chalumeau. S'il renferme du plomb, on obtient ainsi un culot malléable, entouré d'un enduit jaune.

Argent. — On vérifie la présence de l'argent en soumettant à la coupellation le culot obtenu dans l'essai précédent. Cette coupellation s'effectue avec la cendre d'os sur le charbon (185). Après l'oxydation complète du plomb, il reste alors un petit grain métallique, blanc, brillant et malléable.

213. Lorsque la liqueur primitive est *alcaline* aux papiers réactifs, la sursaturation par l'acide chlorhydrique ou nitrique peut déterminer la précipitation de plusieurs corps, d'abord maintenus en dissolution par l'ammoniaque, par un alcali fixe, par un sulfure ou un cyanure alcalin. Ce précipité peut être composé de *silice* gélatineuse, d'*acide borique* en paillettes, d'*alumine* ou d'*oxyde de zinc* en flocons volumineux. L'alumine et l'oxyde de zinc se redissolvent dans un excès suffisant d'acide;

l'acide borique se dissout dans une grande quantité d'eau. Pour mettre en évidence la silice, il faut la rendre insoluble par l'évaporation à siccité et la calcination du résidu ; en reprenant ce résidu par l'acide chlorhydrique bouillant, et étendant d'eau, on a une liqueur qu'on soumet ensuite à l'analyse.

L'acide chlorhydrique peut également précipiter, d'une dissolution alcaline, du *sulfate de plomb*, et d'une dissolution ammoniacale du *chlorure d'argent*.

Une liqueur qui doit son alcalinité aux sulfures alcalins peut, par l'addition d'un acide, précipiter à l'état de sulfures tous les *métaux du premier groupe* (étain, antimoine, arsenic, or, platine). Cette précipitation est alors accompagnée d'un dégagement d'hydrogène sulfuré, reconnaissable à l'odeur d'œufs pourris et à la coloration brune ou noire qu'il communique à une bande de papier imprégnée d'acétate de plomb.

Enfin, dans une liqueur rendue alcaline par les cyanures alcalins, l'acide chlorhydrique peut précipiter des *cyanures de nickel*, *d'argent*, etc. Dans ce cas, il se dégage de l'acide cyanhydrique, dont l'odeur caractéristique peut cependant être masquée par celle de l'hydrogène sulfuré, si la liqueur contient en même temps des sulfures. Pour pouvoir déterminer avec certitude la présence ou l'absence des cyanures, il faut alors, dans un essai spécial, détruire d'abord le sulfure au moyen du chromate de potasse, et ensuite seulement ajouter l'acide chlorhydrique.

D'après cela, lorsqu'une liqueur alcaline, par l'addition d'un acide minéral, donne un précipité sur la nature

duquel on ne peut pas se prononcer immédiatement, il faut, pour pouvoir lui appliquer la méthode générale, la concentrer par l'évaporation, la faire bouillir avec un excès d'acide chlorhydrique afin de détruire les sulfures et les cyanures doubles, étendre d'eau et soumettre à l'analyse la liqueur filtrée. Si, dans ce traitement, on obtient un résidu insoluble, celui-ci est essayé au chalumeau, désagrégé par la fusion avec du carbonate de soude, et analysé séparément.

Traitement de la liqueur par l'hydrogène sulfuré.

214. Après avoir acidifié la liqueur primitive on la sursature par l'hydrogène sulfuré, soit en y ajoutant ce réactif en solution aqueuse, soit en y faisant passer le gaz jusqu'à refus ; tous les métaux des deux premiers groupes sont alors précipités d'une manière complète à l'état de sulfures. Si l'hydrogène sulfuré ne donne pas de précipité, on en conclut l'absence de tous ces métaux, et l'on peut alors passer outre pour ne chercher dans la liqueur que les métaux des trois derniers groupes.

Toutefois, il est à noter que l'hydrogène sulfuré exerce également une action sur les solutions de certains métaux n'appartenant pas aux deux premiers groupes, métaux dont il ramène les oxydes à un degré inférieur d'oxydation aux dépens de son hydrogène, le soufre devenant libre. Ainsi, même en l'absence des métaux dont les sulfures sont insolubles dans les acides étendus, l'hy-

drogène sulfuré déterminera un précipité si la liqueur contient des *sels de fer au maximum* ou des *chromates;* mais ce précipité de soufre, qui communique à la liqueur un aspect laiteux, diffère beaucoup par l'aspect des précipités de sulfures, et ne saurait être confondu avec eux. Il faut se rappeler que par l'addition de l'hydrogène sulfuré, beaucoup de corps non métalliques peuvent également donner un précipité de soufre; tels sont : le *chlore*, le *brome* et l'*iode libres;* l' *acide sulfureux*, l' *acide nitreux*, l'*acide chlorique*, l'*acide hypochloreux*, l'*acide bromique*, etc.

Le tableau suivant résume tous les phénomènes qui se rapportent à l'action de l'hydrogène sulfuré sur les métaux en dissolution dans une liqueur acide. A côté de chaque métal on trouve indiquée la couleur propre à son sulfure. A la vérité cette couleur, souvent bien caractéristique pour un métal en particulier, perd de son importance lorsque plusieurs métaux d'un même groupe se trouvent ensemble. Cependant il est toujours bon de l'avoir présente à l'esprit, car, dans bien des cas, elle peut fournir des indications utiles. D'ailleurs, si l'on peut supposer avec raison l'existence d'un sulfure à couleur claire dans un mélange de couleur foncée, il n'y a jamais lieu de chercher dans un précipité blanc ou de couleur claire la présence d'un métal dont le sulfure serait noir ou d'une autre couleur aussi tranchée.

ACTION DE L'HYDROGÈNE SULFURÉ SUR LA LIQUEUR PRIMITIVE ACIDIFIÉE.

Précipité de sulfures.		Précipité de soufre et réduction à un degré inférieur d'oxydation.
Solubles dans le sulfhydrate d'ammoniaque.	Insolubles dans le sulfhydrate d'ammoniaque	
PREMIER GROUPE.	DEUXIÈME GROUPE.	
ÉTAIN { au max. *jaune.* au min. *brun.* La solution du protosulfure d'étain dans le sulfhydrate d'ammoniaque est précipitée par les acides à l'état de bisulfure d'étain jaune.	PLOMB ; *noir.*	FER. Les sels de fer au maximum sont réduits au minimum et la dissolution se décolore.
ANTIMOINE ; *orangé.*	ARGENT ; *noir.*	CHROME. Les chromates, jaunes ou rouges, passent à l'état de sels de chrome verts.
ARSENIC ; *jaune*, soluble dans l'ammoniaque. La précipitation se fait surtout à chaud.	MERCURE ; *noir.* Avec peu d'hydrogène sulfuré, les sels de mercure au maximum, donnent d'abord un précipité blanc, qui devient ensuite brun, puis noir par un excès d'hydrogène sulfuré.	
OR ; *brun noir.*	CUIVRE ; *noir.*	
PLATINE ; *noir.*	CADMIUM ; *jaune.*	
	BISMUTH ; *noir.*	

Traitement du précipité produit par l'hydrogène sulfuré.

215. Lorsque l'action de l'hydrogène sulfuré est terminée, on attend que le précipité se soit déposé ; on décante ensuite la liqueur limpide surnageante, et on lave avec soin le précipité, en se conformant à cet égard aux règles prescrites plus haut (210). On réunit les eaux de lavage au liquide décanté pour traiter le tout ultérieurement par le sulfhydrate d'ammoniaque (229).

On examine ensuite la solubilité du précipité dans le

sulfhydrate d'ammoniaque, en en mettant une très petite quantité en digestion avec un excès de ce réactif. Si la dissolution ne semble pas s'effectuer, il y a lieu de chercher si le précipité est en effet tout à fait insoluble, ou s'il s'est dissous seulement en partie dans le sulfhydrate d'ammoniaque. Pour s'en assurer, on sépare la liqueur par le filtre après l'avoir étendue d'eau, et l'on y ajoute un excès d'acide chlorhydrique. Si cet acide ne produit qu'un trouble laiteux, dû à du soufre [1] mis en liberté, c'est une preuve que le précipité de sulfures, produit par l'hydrogène sulfuré, n'a rien abandonné au sulfhydrate d'ammoniaque. Dans ce cas, une petite quantité de la liqueur, évaporée à sec dans une capsule de platine, ne laissera aucun résidu fixe après la calcination au rouge. Au contraire, si le sulfhydrate d'ammoniaque tient en dissolution des sulfures, l'acide chlorhydrique les séparera sous la forme d'un précipité *floconneux* et *coloré* qui ne peut jamais être confondu avec le trouble laiteux occasionné par le soufre.

Lorsque le précipité de sulfures se dissout entièrement dans le sulfhydrate d'ammoniaque, il ne peut contenir que les métaux du premier groupe (*étain*, *antimoine*, *arsenic*, *or*, *platine*); lorsque, au contraire, il est tout à fait insoluble dans ce réactif, aucun de ces métaux ne peut en faire partie, et il ne peut être formé que des métaux du second groupe (*plomb*, *argent*, *mercure*, *cuivre*, *cadmium*, *bismuth*). Dans les deux cas, il est inutile de trai-

[1] Ce soufre provient du sulfhydrate d'ammoniaque qui en renferme toujours en dissolution une certaine quantité, lorsqu'il est préparé depuis quelque temps.

ter tout le précipité par le sulfhydrate d'ammoniaque, mais on le soumet immédiatement aux essais ultérieurs pour y chercher les métaux du premier groupe (216) ou du deuxième groupe (223).

Enfin, quand le précipité se dissout en partie seulement dans le sulfhydrate d'ammoniaque, il contient à la fois des métaux des deux groupes. Il faut alors en opérer la séparation : à cet effet, on verse un excès de sulfhydrate d'ammoniaque sur le précipité parfaitement lavé, et l'on chauffe le mélange modérément, sans faire bouillir. Lorsqu'on a quelque motif de supposer dans le précipité la présence du sulfure de cuivre qui se dissout en petite quantité dans le sulfhydrate d'ammoniaque, il faut remplacer ce réactif par du sulfure de sodium ou de potassium [1].

Après une digestion, suffisamment prolongée du précipité avec le sulfure alcalin, on ajoute de l'eau, et l'on sépare le liquide par filtration (ou par décantation). Le résidu, lavé avec soin, ne renferme plus que des sulfures appartenant au deuxième groupe, et est alors à traiter comme nous l'indiquerons plus bas (223). Le liquide

[1] Il est à remarquer que plusieurs sulfures solubles dans les sulfures alcalins ne se dissolvent dans le sulfhydrate d'ammoniaque qu'autant que ce réactif est chargé de soufre. Ce cas se présente surtout pour le protosulfure d'étain, qui se dissout très difficilement dans le sulfhydrate d'ammoniaque pur. Mais si ce réactif est jaune et contient, par conséquent, un excès de soufre, le protosulfure d'étain est transformé en bisulfure, dont la dissolution s'opère aisément. Cette dissolution étant saturée par un acide, on obtient un précipité de bisulfure d'étain, mêlé à du soufre.

filtré, réuni aux eaux de lavage, contient, à l'état de sulfures, les métaux du premier groupe dont nous allons faire connaître le traitement.

PREMIER GROUPE.

Métaux dont les solutions acides précipitent par l'hydrogène sulfuré, et dont les sulfures sont solubles dans le sulfhydrate d'ammoniaque.

216. On ajoute de l'acide chlorhydrique étendu à la solution des sulfures dans le sulfhydrate d'ammoniaque, de manière à rendre la liqueur légèrement acide. Par là, les sulfures dissous à la faveur du sulfure alcalin, se précipitent et apparaissent avec leur couleur propre. Cependant cette couleur est toujours plus claire par suite du mélange du précipité avec une quantité plus ou moins considérable de soufre libre.

Avant d'appliquer à ce précipité les méthodes de séparation pour y découvrir successivement chacun des métaux du groupe, il faut, en se guidant par la couleur qu'il présente, le soumettre aux divers essais indiqués dans le tableau suivant; on arrive ainsi plus promptement au résultat, en évitant souvent des recherches inutiles.

CARACTÈRES DES SULFURES SOLUBLES DANS LE SULFHYDRATE D'AMMONIAQUE.

a. Précipité *jaune*, soluble en totalité dans l'ammoniaque. Chauffé sur une plaque de porcelaine, il se volatilise en totalité. Ce précipité ne contient que de l'arsenic.....	ARSENIC.
b. Précipité *jaune* ou *orangé*, fixe ou volatil seulement en partie. Mélangé avec du carbonate de soude et du cyanure de potassium, et chauffé au	

chalumeau sur le charbon, il fournit un grain métallique { *cassant*..... ANTIMOINE.
{ *malléable*, qui, dissous dans l'acide chlorhydrique et additionné d'eau, précipite en blanc par le bichlorure de mercure..... ÉTAIN.

Si dans l'essai au chalumeau, il se développe en même temps une odeur alliacée, il y a aussi de l'*arsenic*.

c. Précipité *brun* ou *noir*, insoluble dans l'acide chlorhydrique concentré et bouillant..... PLATINE OU OR.

217. Les caractères, résumés dans le tableau précédent, fournissent des notions très précises sur la nature du précipité que produit l'acide chlorhydrique avec la solution des sulfures dans le sulfhydrate d'ammoniaque. Ils montrent, en effet, que ce précipité ne peut contenir à la fois tous les métaux du premier groupe, qu'autant qu'il laisse un résidu fixe par la calcination, et que sa couleur n'est pas jaune ou jaune-orangé, mais d'un brun plus ou moins foncé. Dans ce dernier cas, on se borne, en général, à ne chercher, dans le précipité, que l'étain, l'antimoine et l'arsenic, et l'on a recours à la liqueur primitive de réserve pour y découvrir le platine ou l'or, à l'aide des réactions spéciales de ces métaux; par là, l'analyse se trouve beaucoup simplifiée. Toutefois, afin de ne rien omettre dans notre méthode générale, nous allons indiquer la marche à suivre pour déterminer successivement tous les métaux du premier groupe, en opérant directement sur le mélange de leurs sulfures.

218. Les chlorures d'étain, d'antimoine et d'arsenic étant susceptibles d'être volatilisés par l'action de la chaleur, tandis que, dans ces circonstances, les chlorures

d'or et de platine se décomposent, en laissant le métal pour résidu, la transformation des sulfures de ces métaux en chlorures fournit un excellent moyen de séparation. Il importe, pour le succès de cette opération, que le mélange des sulfures soit desséché avec le plus grand soin et de la manière la plus complète, avant d'être soumis à l'action du chlore. On introduit une certaine quantité du précipité bien sec, dans la boule *d* d'un tube recourbé à angle droit (fig. 21) ; on met l'une des extré-

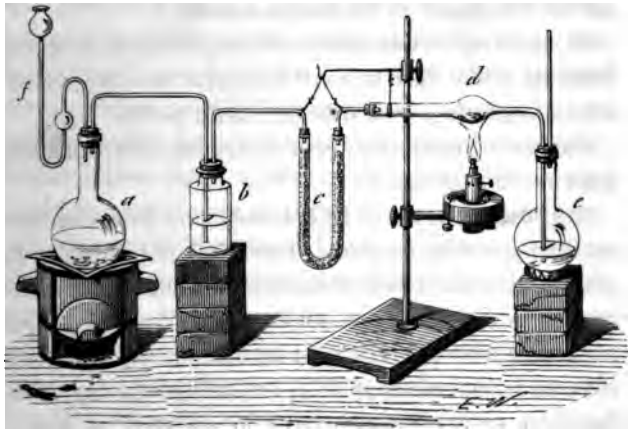


Fig. 21.

mités de ce tube en communication avec un appareil dégageant du chlore, lavé et desséché, et l'on fait plonger l'autre extrémité dans une fiole *e* contenant de l'eau. La figure ci-jointe montre la disposition de l'appareil : *a* ballon où se dégage le chlore ; *b* flacon laveur ; *c* tube en U

rempli de fragments de chlorure de calcium pour dessécher le gaz ; *f* tube de sûreté.

Lorsque l'appareil a fonctionné pendant quelque temps, et qu'il est entièrement rempli de chlore, on chauffe la boule contenant la substance, légèrement d'abord, puis en élevant graduellement la température jusqu'au rouge sombre, pour chasser les dernières traces de matières volatiles. L'attaque commence immédiatement et à froid; les chlorures d'étain, d'antimoine et d'arsenic se volatilisent, passent à la distillation et sont reçus dans l'eau, qui les décompose et les dissout aussitôt.

Si, après une action suffisamment prolongée, le chlore laisse un résidu dans la boule fortement chauffée, ce résidu attestera la présence de l'or ou du platine.

Chacun des produits de cette séparation est à soumettre à un examen spécial.

219. **Platine et or.** — La détermination de ces métaux est fondée sur la propriété dont jouit le bichlorure de platine de former avec le chlorhydrate d'ammoniaque une combinaison double, peu soluble dans l'eau, ainsi que sur la propriété que possèdent les dissolutions d'or d'être réduites à l'état métallique par le sulfate de protoxyde de fer. Pour mettre ces caractères en évidence, on retire, après le refroidissement, le résidu contenu dans le tube à boule, et on l'attaque par l'eau régale. L'attaque terminée, on évapore pour chasser l'excès d'acide, puis on reprend par une petite quantité d'eau pour dissoudre les chlorures ainsi formés.

On verse alors du chlorhydrate d'ammoniaque dans cette dissolution; s'il se forme un précipité jaune,

cristallin, celui-ci indique la présence du *platine*.

On filtre ensuite pour séparer le précipité de la liqueur, et l'on ajoute à celle-ci du sulfate de protoxyde de fer; s'il se forme un précipité noir ou brun, on en conclut la présence de l'*or*.

220. Étain, antimoine, arsenic.

Première méthode. — Ces trois métaux, qui peuvent se trouver dans la liqueur aqueuse où sont condensés les chlorures volatils, sont précipités de leur dissolution par une lame de zinc. Lorsqu'on renonce à la recherche de l'or et du platine, on peut immédiatement appliquer ce procédé au mélange des sulfures, sans avoir recours à l'action du chlore. Il faut, à cet effet, faire bouillir ces sulfures avec de l'acide chlorhydrique, et y ajouter, à plusieurs reprises, de très petites quantités de chlorate de potasse. La dissolution étant opérée, on filtre, et l'on met le liquide en contact avec une lame de zinc. De cette manière, l'étain, l'antimoine et l'arsenic sont rapidement réduits à l'état métallique, et se précipitent ensemble sous la forme d'une poudre noire. La séparation de ces trois métaux est basée sur l'action de l'acide chlorhydrique qui n'attaque que l'étain et le dissout à l'état de protochlorure, ainsi que sur l'action de l'acide nitrique qui donne avec l'antimoine un oxyde insoluble et avec l'arsenic de l'acide arsénique soluble.

Étain. — La poudre noire, précipitée par la lame de zinc, est traitée d'abord par l'acide chlorhydrique bouillant, et la dissolution, séparée du résidu insoluble, est divisée en deux portions. Dans la première, on verse une solution d'hydrogène sulfuré qui doit y déterminer un

précipité *brun* (protosulfure), et dans la seconde, du bichlorure de mercure qui doit occasionner un précipité *blanc* de calomel. Si ces deux réactions se manifestent, on peut être certain de la présence de l'étain.

Arsenic. — Le résidu, insoluble dans l'acide chlorhydrique, est lavé par décantation et soumis de nouveau, et à plusieurs reprises, à l'action de l'acide chlorhydrique bouillant, jusqu'à ce qu'il soit entièrement dépouillé de toutes traces d'étain, ce que l'on reconnaît en versant dans la dernière eau de lavage de l'hydrogène sulfuré qui ne doit alors plus produire de précipité brun : on traite alors le résidu par l'acide nitrique bouillant. L'action étant terminée, on chasse l'excès d'acide par l'évaporation, et l'on reprend le résidu par une petite quantité d'eau. S'il reste une matière blanche insoluble, on la sépare du liquide à l'aide du filtre. On ajoute à ce liquide quelques gouttes d'une dissolution de nitrate d'argent ammoniacal : si ce réactif détermine alors la formation d'un précipité *rouge brique* (arséniate d'argent), on en conclut la présence de l'arsenic.

Antimoine. — La matière blanche insoluble dans l'eau, après avoir été lavée avec beaucoup de soin, doit, sous l'influence de la chaleur, se dissoudre en totalité dans l'acide tartrique additionné d'acide chlorhydrique ; l'hydrogène sulfuré produira dans cette dissolution un précipité orangé qui est caractéristique pour l'antimoine.

221. *Seconde méthode.* — L'étain, l'antimoine et l'arsenic au maximum d'oxydation forment avec la soude des sels qui diffèrent par leur solubilité : l'arséniate de soude est soluble dans l'eau ; l'antimoniate de soude est

insoluble dans l'eau et dans les solutions alcalines; le stannate de soude, insoluble dans l'eau, se dissout très bien dans une lessive de potasse et de soude caustique. Ces différences permettent d'effectuer rapidement la séparation des trois métaux.

Avant de transformer ceux-ci en sels de soude, il faut parfaitement dessécher au bain-marie le mélange de leurs sulfures. Le précipité étant bien sec, on en prend une certaine quantité qu'on mélange intimement, dans un mortier, avec une partie de carbonate de soude effleuri et une partie de nitrate de soude; ce mélange est alors projeté par petites portions dans un creuset de porcelaine chauffé au rouge et contenant déjà deux parties de nitrate de soude en fusion. La décomposition des sulfures est complète et leur oxydation s'effectue avec vivacité; on obtient ainsi un mélange de sulfate, de stannate, d'antimoniate et d'arséniate de soude. Après que toute réaction a cessé, on chauffe encore pendant quelques instants, puis on retire la masse du creuset, en la coulant sur une plaque de porcelaine si elle est fluide, ou en l'enlevant avec une spatule si elle est à l'état pâteux. Après le refroidissement, on pulvérise la masse, qui doit être parfaitement blanche, puis on la met en digestion avec de l'*eau froide*, et l'on favorise par l'agitation la dissolution des parties solubles. Enfin, on laisse déposer le résidu insoluble et on le sépare de la liqueur à l'aide du filtre.

Arsenic. — Si la substance proposée contient de l'arsenic, ce métal se trouvera dans la liqueur filtrée à l'état d'arséniate de soude. Pour le mettre en évidence il faut d'abord sursaturer légèrement la liqueur par de l'acide

nitrique, et y ajouter du nitrate d'argent. Il peut ainsi se former un précipité blanc de chlorure d'argent, provenant de l'impureté des réactifs ; dans ce cas, on agite fortement la liqueur pour rassembler le précipité, et l'on filtre ; la liqueur filtrée ne doit alors plus se troubler par une nouvelle addition de nitrate d'argent. On y verse ensuite de l'ammoniaque étendue de vingt fois son volume d'eau, de manière cependant que les deux liquides ne se mélangent pas immédiatement ; il suffit, pour cela, d'incliner le tube à réaction et de faire doucement couler l'ammoniaque le long des parois de verre. Après quelques instants, l'arséniate d'argent se sépare près de la ligne de séparation des deux liquides, sous la forme d'un nuage de couleur *rouge-brique* (voy. *Contrôle au chalumeau*, 222).

Étain et antimoine. — Le résidu blanc provenant du traitement de la masse fondue par l'eau froide est entièrement formé de stannate et d'antimoniate de soude, ou de l'un de ces deux sels. Avant de soumettre ce résidu à un traitement ultérieur, il doit être débarrassé de la manière la plus complète de toutes les parties solubles, par des lavages réitérés avec un mélange de volumes égaux d'eau et d'alcool. On le fait ensuite bouillir avec une lessive de potasse ou de soude caustique, puis on ajoute au mélange un volume égal d'alcool, et l'on abandonne le tout au repos. De cette manière, tout l'antimoniate de soude reste à l'état insoluble, tandis que le stannate qui peut l'accompagner se dissout dans la liqueur alcaline ; on sépare celle-ci par le filtre, et on lave le résidu à l'eau alcoolisée, en évitant toutefois de mêler les eaux de lavage avec la liqueur filtrée.

Il ne reste plus alors qu'à caractériser l'étain et l'antimoine par les réactions suivantes : on sursature légèrement la liqueur filtrée par de l'acide chlorhydrique, on y ajoute de l'hydrogène sulfuré et l'on chauffe; si elle renferme de l'*étain*, il se produit alors un précipité *jaune* de bisulfure.

Après avoir bien lavé le résidu d'antimoniate de soude, on le dissout dans l'acide chlorhydrique, additionné d'acide tartrique, et l'on traite la solution par l'hydrogène sulfuré, en chauffant légèrement ; la présence de l'*antimoine* se manifeste alors par la formation d'un précipité *orangé* de sulfure.

221 *a. Troisième méthode.* — Cette méthode est fondée sur la manière différente dont se comportent les chlorures et les sulfures des trois métaux avec le sesquicarbonate d'ammoniaque. Elle peut être employée lorsqu'il s'agit de découvrir des traces de l'un d'eux dans un mélange contenant les deux autres en grande quantité.

Le carbonate d'ammoniaque ne précipite pas le chlorure d'arsenic. Ajouté à une solution de bichlorure d'étain, il la précipite entièrement, et le précipité ne se dissout pas par l'ébullition dans un excès de réactif. Si l'on verse le carbonate d'ammoniaque dans une solution de protochlorure d'antimoine, on obtient un précipité qui se dissout ordinairement à chaud dans un excès de réactif; dans certaines circonstances, cependant, il peut ne s'y dissoudre qu'en partie.

Le carbonate d'ammoniaque dissout assez facilement le sulfure d'arsenic, à une douce chaleur. Il ne dissout pas le bisulfure d'étain, même à l'ébullition ; mais s'il y

a de l'arsenic en présence, le bisulfure d'étain peut, suivant les proportions du mélange, se dissoudre en partie ou même en totalité dans le carbonate d'ammoniaque. Quant au sulfure d'antimoine, il ne s'en dissout que des traces très faibles par la digestion avec ce réactif.

Pour appliquer ces réactions à la séparation des trois métaux, on opère de la manière suivante : on fait digérer le précipité de sulfures à 80 degrés, pendant une demi-heure, avec une solution saturée de sesquicarbonate d'ammoniaque. On obtient alors un résidu insoluble, pouvant contenir du sulfure d'antimoine, du sulfure d'étain et du soufre libre, ainsi qu'une solution renfermant tout l'arsenic (avec de légères traces d'antimoine), et une partie ou même la totalité de l'étain. On examine séparément le résidu *a* et la solution *b*.

Le résidu *a* est lavé avec une solution de carbonate d'ammoniaque, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne précipitent plus par l'acide chlorhydrique. On le fait dissoudre ensuite, à une douce chaleur, dans la plus petite quantité possible d'un mélange de 8 volumes d'acide chlorhydrique concentré, et de 1 volume d'acide nitrique concentré ; on mélange la solution, dans une capsule, avec un grand excès de carbonate d'ammoniaque, et l'on fait bouillir pendant quelques minutes. S'il reste alors un précipité, celui-ci peut contenir de l'étain ; la partie restée dissoute renfermera l'antimoine. Pour découvrir l'*étain* dans le précipité, on le dessèche, on l'incinère avec le filtre, et l'on fait fondre les cendres avec du cyanure de potassium ; la masse fondue étant reprise par l'eau, laisse un culot d'étain métallique ; celui-ci dissous

à chaud dans l'acide chlorhydrique, doit donner une liqueur précipitant en blanc par le bichlorure de mercure. Quant à l'*antimoine*, on le découvre dans la partie restée dissoute dans le carbonate d'ammoniaque, en sursaturant la liqueur par l'acide chlorhydrique et ajoutant de l'hydrogène sulfuré; on doit alors obtenir un précipité orangé.

La solution *b*, contenant tout l'arsenic et une partie de l'étain, est à sursaturer par l'acide chlorhydrique et à précipiter par l'hydrogène sulfuré; on trouve l'*arsenic* et l'*étain* en calcinant le précipité de sulfures avec un mélange de carbonate et de nitrate de soude, d'après la marche indiquée plus haut (221).

221 *b*. *Quatrième méthode*.—On fait dissoudre le précipité de sulfures dans de l'acide chlorhydrique additionné d'un peu d'acide nitrique, et l'on introduit la solution dans l'appareil de Marsh (269), avec du zinc et de l'acide sulfurique dilué. On fait d'abord passer le gaz dans une solution étendue d'acétate de plomb (afin d'absorber l'acide chlorhydrique et l'hydrogène sulfuré), puis dans une solution de nitrate d'argent. Celle-ci précipite tout l'*antimoine* à l'état d'antimoniure d'argent, tandis que l'*arsenic* reste dans la liqueur, à l'état d'acide arsénieux, et peut s'y découvrir à l'aide des réactifs usuels, l'excès d'argent en ayant été d'abord précipité par l'acide chlorhydrique. L'*étain* reste avec le zinc dans le résidu.

222. *Contrôle au chalumeau*. — Les caractères pyrognostiques de plusieurs métaux du premier groupe sont si nets et si faciles à saisir, qu'il faut toujours chercher à les mettre en évidence, avant de se prononcer sur les résultats fournis par la voie humide.

Arsenic. — Les réactions des matières arsenicales au chalumeau sont, en général, si sensibles qu'elles indiquent souvent des traces d'arsenic. La volatilité de ce corps, qui permet de le sublimer dans un tube et de le faire passer d'un point à un autre, sa transformation en acide arsénieux également sublimable, l'odeur alliacée qu'il développe pendant cette oxydation, toutes ces propriétés sont si tranchées que, dans la plupart des cas, la présence de l'arsenic est accusée par les premiers essais préliminaires. Lorsque, par une raison ou par une autre, ces essais n'ont pas été exécutés ou n'ont pas fourni de résultat certain, il devient indispensable de contrôler par le chalumeau les résultats de la voie humide; car on ne peut affirmer avec certitude la présence de l'arsenic dans une combinaison, qu'autant qu'il a été retiré en nature, et qu'on a constaté sur le métal libre les propriétés qui le caractérisent.

Examen du sulfure d'arsenic. — Quand, dans le cours de l'analyse, on a obtenu un précipité qu'on suppose être formé en totalité ou en partie de sulfure d'arsenic, il faut le soumettre aux essais suivants : Une partie du précipité étant complétement desséchée, est mêlée avec cinq ou six fois son poids d'un mélange bien sec, composé de parties égales de carbonate de soude et de cyanure de potassium [1]. On met le tout dans un petit tube, renflé en boule par un bout (fig. 22), et on le chauffe fortement sur la lampe à alcool. Si le mélange contient du sulfure d'arsenic, il se formera alors en *a* une glace métallique d'arsenic. Ce résultat étant obtenu, on coupe le petit matras à la naissance du col, et on chauffe la glace métallique avec précaution et en inclinant le tube. Par ce grillage, l'anneau doit disparaître en répandant une odeur alliacée, et se transformer en acide arsénieux qui viendra se déposer sur les parties froides du tube sous la forme d'un sublimé blanc et cristallin.

Fig. 22.

Examen des dissolutions d'arséniates. — On a vu précédem-

[1] Tout précipité qu'il s'agit de fondre sur le charbon avec du cyanure de potassium doit être parfaitement lavé et desséché. Il importe surtout qu'il ne contienne pas les plus légères traces d'acide nitrique; sans cette précaution on s'exposerait à de violentes détonations.

ment (221) que, pour reconnaître l'arsenic, on peut le transformer en arséniate de soude et déterminer l'identité de ce sel au moyen du nitrate d'argent, qui le précipite en rouge-brique. Pour acquérir à cet égard une entière certitude, il faut précipiter par l'acétate de plomb une petite quantité de la dissolution d'arséniate, dessécher le précipité entre des doubles de papier buvard, et l'exposer ensuite sur le charbon au dard du chalumeau. On obtient ainsi un globule de plomb arsenical qui, pendant longtemps et chaque fois qu'on le chauffe à la flamme intérieure, répand l'odeur alliacée si caractéristique pour l'arsenic.

Antimoine. — Il se reconnaît toujours par voie humide au précipité qu'il produit avec l'hydrogène sulfuré. Ce précipité de sulfure présente au chalumeau les caractères suivants : Chauffé dans un tube ouvert par les deux bouts, il dégage de l'acide sulfureux par ce grillage, en même temps que les parois du tube se recouvrent d'un dépôt blanc et pulvérulent. Pendant cette oxydation il ne se développe pas d'odeur alliacée. Si l'on mêle le sulfure d'antimoine avec de la soude et du cyanure de potassium, et qu'on soumette ce mélange sur le charbon à l'action de la flamme réductrice, on obtient des globules cassants d'antimoine métallique; le métal réduit dégage en même temps des vapeurs qui se réoxydent immédiatement à l'air, et se déposent en partie sur le charbon sous la forme d'une auréole blanche, en partie autour du globule métallique à l'état d'aiguilles cristallines et déliées.

Étain. — Grillé dans un tube ouvert par les deux bouts, le précipité formé par l'hydrogène sulfuré dans les dissolutions d'étain, dégage de l'acide sulfureux et produit de l'oxyde d'étain qui, au lieu d'être entraîné sur les parois du tube, comme dans le cas du sulfure d'antimoine ou d'arsenic, reste déposé en totalité autour de l'essai. Mélangé avec du carbonate de soude et du cyanure de potassium, le sulfure d'étain donne, sur le charbon et dans la flamme intérieure, un globule d'étain métallique, sans que le charbon se recouvre d'une auréole. Ce globule est malléable, à moins de contenir de l'antimoine.

Or et platine. — On a vu précédemment (218) qu'en traitant par le chlore gazeux le mélange des sulfures du premier groupe, on re-

trouve l'or et le platine dans le résidu non volatil. Pour examiner celui-ci, on en fait fondre une très petite quantité avec du plomb pauvre, et l'on soumet ensuite cet alliage à la coupellation en suivant les indications données plus haut (185). Si de cette manière, après le départ, on obtient un *bouton jaune et brillant*, on a affaire à de l'*or* pur; si ce bouton est blanc jaunâtre ou gris, il contient à la fois de l'or et du platine. Dans le cas où le résidu est du *platine* pur, la coupellation ne donne pas un bouton métallique, mais on n'obtient qu'une masse infusible de platine, contenant encore beaucoup de plomb. En ajoutant à cette masse une petite quantité d'or, on parvient en général à achever la coupellation et à obtenir un bouton dont la couleur est plus ou moins rapprochée de celle du platine. Souvent cependant il n'est pas possible d'enlever ainsi au platine tout le plomb avec lequel il est allié; dans ce cas, il faut enlever la masse de la coupelle et la chauffer sur le charbon en présence d'acide borique vitreux, dans l'extrémité du dard bleu du chalumeau. Par là, le plomb s'oxyde et se dissout dans l'acide borique, et l'on obtient finalement un bouton d'or et de platine qui, après le refroidissement, reprend l'état métallique.

222 *a. Détermination du degré d'oxydation de l'étain et de l'arsenic.* — Cette détermination ne peut être faite qu'au moyen de la liqueur primitive de réserve.

Lorsque cette liqueur, rendue acide, ne contient, à part l'*étain*, aucun autre métal précipitable par l'hydrogène sulfuré, ce réactif indique immédiatement le degré d'oxydation de l'étain, car il en précipite en brun les sels au minimum, et en jaune les sels au maximum. Mais ordinairement l'hydrogène sulfuré ne peut pas être employé pour cet objet. On traite alors une petite portion de la liqueur de réserve par le bichlorure de mercure; si elle contient de l'étain au minimum, il se forme un précipité blanc de protochlorure de mercure. Dans le cas où la présence de certains corps empêche l'emploi,

pour cette réaction, du bichlorure de mercure, on a recours au chlorure d'or ; celui-ci, dans les solutions des sels d'étain au minimum, additionnés à froid d'un peu d'acide nitrique, produit un précipité ou une coloration due à la formation du pourpre de Cassius.

Pour déterminer si l'*arsenic*, contenu dans une substance, y existe à l'état d'acide arsénique, on traite une petite portion de la liqueur primitive par du nitrate d'argent, si elle est neutre, ou par du nitrate d'argent ammoniacal [1], si elle est acide ou qu'elle contienne de l'acide arsénique libre. Cet acide donne alors un précipité rouge-brique d'arséniate d'argent.

Dans une autre portion de la liqueur primitive, on cherche l'acide arsénieux en mettant à profit l'action réductrice qu'il exerce sur le sulfate de cuivre ; à cet effet, on commence par rendre la liqueur alcaline au moyen d'un excès de potasse caustique, puis on y ajoute quelques gouttes de sulfate de cuivre, et l'on fait bouillir le mélange ; si la liqueur contient un arsénite, celui-ci se transformera immédiatement en arséniate restant en dissolution, tandis qu'il se produira un précipité rouge de protoxyde de cuivre. Cette réaction, extrêmement sensible, surtout si l'on a évité l'emploi d'un excès de sulfate de cuivre, n'a de valeur qu'autant que la liqueur ne contient aucune autre substance réductrice, qui exercerait

[1] Le nitrate d'argent ammoniacal se prépare en versant goutte à goutte de l'ammoniaque dans une dissolution de nitrate d'argent, jusqu'à ce que le précipité qui se forme d'abord, se soit complétement redissous ; il faut éviter un excès d'alcali.

évidemment, sur le sel de cuivre, une action tout à fait semblable.

Lorsque les réactions précédentes ne peuvent pas être observées sur la liqueur primitive elle même, il faut précipiter la combinaison arsenicale par l'hydrogène sulfuré, laver avec soin le précipité, le faire bouillir avec de l'oxyde de bismuth, puis filtrer la liqueur pour la séparer du sulfure de bismuth nouvellement formé. La liqueur filtrée contient alors les acides de l'arsenic régénérés. On la divise en deux portions; dans l'une, on cherche l'acide arsénieux à l'aide du sulfate de cuivre, et dans l'autre, l'acide arsénique au moyen du nitrate d'argent.

DEUXIÈME GROUPE.

Métaux dont les solutions acides précipitent par l'hydrogène sulfuré, et dont les sulfures sont insolubles dans le sulfhydrate d'ammoniaque.

223. L'hydrogène sulfuré précipite d'une manière complète tous les métaux du deuxième groupe (*plomb, argent, mercure, cuivre, cadmium, bismuth*), que leur dissolution soit neutre, acide ou alcaline; ce précipité ne se dissout pas dans le sulfhydrate d'ammoniaque; c'est sur cette propriété qu'est basée la séparation des métaux des deux premiers groupes.

Avant de chercher à déterminer chacun des métaux pouvant faire partie des sulfures insolubles dans le sulfhydrate d'ammoniaque, il faut se rappeler que lorsqu'une liqueur contient un sel de plomb, d'argent ou

de mercure au minimum, l'acide chlorhydrique y produit un précipité blanc de chlorures. Nous avons déjà indiqué (211) la manière d'analyser ce précipité.

Il est évident, d'après cela, que si la liqueur primitive a été acidifiée par l'acide chlorhydrique, le sulfure d'argent et le protosulfure de mercure (Hg^2S) ne peuvent pas se trouver dans le précipité produit par l'hydrogène sulfuré, et n'ont, par conséquent, pas besoin d'être cherchés. Ce précipité ne peut, en effet, contenir, outre les sulfures de bismuth, de cuivre et de cadmium, que du bisulfure de mercure (HgS) provenant d'un sel de mercure au maximum, et du sulfure de plomb dû à la faible solubilité du chlorure de ce métal.

Si, au contraire, la liqueur ne contient pas de chlorures et qu'elle ait été acidifiée par l'acide nitrique, avant d'être traitée par l'hydrogène sulfuré, tous les sulfures à la fois des métaux du deuxième groupe peuvent faire partie du précipité. Ordinairement, il est plus commode d'éliminer par l'acide chlorhydrique, comme nous l'avons fait, les sels de plomb, d'argent et de mercure au minimum; cependant, comme il peut se présenter des cas qui commandent l'exclusion de l'acide chlorhydrique, nous allons décrire la marche à suivre pour reconnaître tous les métaux du deuxième groupe dans le mélange de leurs sulfures.

224. Après avoir opéré, à l'aide du sulfhydrate d'ammoniaque, la dissolution complète de tous les sulfures du premier groupe, on jette le résidu sur un filtre et on le lave avec soin. Lorsque les essais préliminaires ou la coloration de la liqueur primitive conduisent à supposer

dans ce résidu la présence du sulfure de cuivre, il convient d'ajouter aux eaux de lavage de l'hydrogène sulfuré ou quelques gouttes d'un sulfure alcalin ; sans cette précaution, le sulfure de cuivre s'oxyde au contact de l'air, se transforme en sulfate, et passe en quantité notable dans les eaux de lavage.

Les lavages terminés, on étale le filtre sur quelques feuilles de papier buvard, et l'on enlève avec une spatule de platine une quantité suffisante du précipité, pour la soumettre à l'action de l'acide nitrique pur [1] et bouillant. Tous les sulfures, à l'exception du sulfure de mercure, sont décomposés par l'acide nitrique : le métal s'oxyde et se dissout à l'état de nitrate, tandis qu'il se sépare du soufre, qui apparaît avec sa couleur jaune, par une digestion suffisamment prolongée, surtout lorsque le mélange ne contient pas de sulfure de mercure ou de plomb. Le sulfure de mercure n'est pas attaqué par l'acide nitrique bouillant [2], et reste entièrement dans le résidu auquel il communique alors une teinte noire. Lorsque le sulfure de plomb se trouve également parmi les sulfures métalliques soumis à l'action de l'acide nitrique, la plus grande partie du plomb se dissout toujours à l'état de nitrate, mais une portion aussi se transforme en sulfate blanc insoluble. Ainsi, dans le cas le plus complexe, celui où le mélange des sulfures contient

[1] Dans ce traitement il est important que l'acide nitrique soit entièrement exempt d'acide chlorhydrique.

[2] Le sulfure de mercure pourrait être dissous par l'acide nitrique bouillant dans le cas où, par suite d'un lavage incomplet, il retiendrait de l'acide chlorhydrique.

à la fois tous les métaux du deuxième groupe, l'action de l'acide nitrique produira les résultats indiqués dans le tableau ci-dessous.

ACTION DE L'ACIDE NITRIQUE

bouillant sur le mélange des sulfures du deuxième groupe.

PARTIE INSOLUBLE DANS L'ACIDE NITRIQUE.		PARTIE DISSOUTE DANS L'ACIDE NITRIQUE.	
SOUFRE,	jaune ou gris aggloméré.	PLOMB	à l'état de nitrates.
MERCURE,	à l'état de sulfure noir, floconneux.	ARGENT	
PLOMB,	à l'état de sulfate blanc et pulvérulent.	BISMUTH	
		CUIVRE	
		CADMIUM	

L'action de l'acide nitrique est terminée lorsque, après une ébullition prolongée, il cesse de dégager des vapeurs rutilantes ; on filtre alors la liqueur pour la séparer du résidu insoluble. On lave bien ce résidu et l'on réunit les eaux de lavage au liquide filtré.

225. *Examen du résidu insoluble dans l'acide nitrique.* — Lorsque le résidu laissé par l'acide nitrique bouillant est léger et d'une couleur jaunâtre, il n'est ordinairement formé que de soufre provenant de la décomposition des sulfures. Chauffé dans un tube fermé par un bout, il doit, dans ce cas, fondre facilement, puis s'épaissir et brunir par une plus forte chaleur ; grillé sur une plaque de porcelaine, il doit s'enflammer et se transformer complétement en acide sulfureux. Lorsque, au contraire, ce

résidu est lourd, il peut, outre le soufre, contenir du sulfate de plomb; s'il est coloré en noir, il peut renfermer du sulfure de mercure.

Mercure. — On traite par quelques gouttes d'eau régale une quantité suffisante du résidu ; la dissolution s'opère avec la plus grande facilité. Lorsque tout est dissous, ou que le résidu noir d'abord est devenu blanc ou jaune, on examine si une goutte de la liqueur acide, étant déposée sur une lame de cuivre bien décapée, forme à la surface du métal une tache blanche qui acquiert l'éclat métallique par le frottement, et disparaît par la chaleur. On ajoute ensuite de l'acide chlorhydrique à la solution ; on évapore presque à siccité, et l'on reprend le résidu par l'eau. Si la liqueur qu'on obtient ainsi, contient du mercure, elle doit donner, avec le protochlorure d'étain, un précipité blanc passant au gris par l'addition d'un excès de réactif.

Le mercure donnant lieu à deux séries de sels, il faut, après avoir reconnu la présence de ce métal, déterminer encore s'il est au maximum ou au minimum. A cet effet, on prend une petite quantité de la liqueur primitive de réserve et on la traite par quelques gouttes d'acide chlorhydrique; si alors il se forme un précipité blanc, devenant noir par une addition d'ammoniaque, ce sera la preuve que la substance renferme un sel de protoxyde.

Dans une autre portion de la liqueur primitive on verse du protochlorure d'étain en faible quantité d'abord ; si l'on obtient un précipité blanc, passant au gris par un excès de réactif, on peut être certain de la présence d'un sel de bioxyde. Dans le cas d'un mélange des deux es-

pèces de sels de mercure, chacune des réactions précédentes se manifestera.

Lorsque, pour déterminer le degré d'oxydation du mercure, on ne peut pas se servir de la liqueur primitive, l'essai du sulfure au chalumeau (228) prend une grande importance, car, dirigé avec soin, il peut alors servir à résoudre la question.

Plomb. — Lorsque le résidu laissé par l'eau régale est blanc et dense, il doit contenir du sulfate de plomb. Pour s'en assurer, on l'essaie au chalumeau (228); on peut aussi, après l'avoir lavé, le traiter par du tartrate d'ammoniaque qui dissout le sulfate de plomb; la dissolution ainsi obtenue, doit alors donner un précipité jaune avec le chromate de potasse. Si les réactions précédentes se manifestent, on peut être assuré de la présence du plomb dans la dissolution des nitrates.

226. *Examen de la partie soluble dans l'acide nitrique.* — La dissolution nitrique peut contenir tous les métaux du deuxième groupe, le mercure excepté. Avant de pousser plus loin les recherches, il faut, pour s'éviter un travail inutile, examiner si, dans le traitement des sulfures par l'acide nitrique, cet acide a réellement dissous quelque chose. A cet effet, on verse sur quelques gouttes de la liqueur acide un grand excès d'hydrogène sulfuré; s'il ne se produit pas de précipité on n'a qu'à passer outre, et à procéder à la recherche des métaux du troisième groupe (229); si l'on obtient un précipité, il faut le traiter d'après les méthodes suivantes.

Plomb. — Parmi les métaux du deuxième groupe le plomb étant le seul dont le sulfate soit insoluble, on

verse dans la dissolution nitrique un léger excès d'acide sulfurique. S'il se produit ainsi un précipité blanc, immédiatement ou par l'agitation, il faut attendre qu'il se soit bien déposé, le jeter sur un filtre et le laver. La liqueur filtrée est mise de côté pour les recherches ultérieures. On verse sur ce précipité quelques gouttes d'ammoniaque, puis de l'acide tartrique; il doit se dissoudre immédiatement et en totalité, et la dissolution doit donner un précipité jaune avec le chromate de potasse.

Argent. — On verse l'acide chlorhydrique dans la liqueur filtrée; si elle contient de l'argent, il se formera immédiatement un précipité blanc, caillebotté, et la liqueur surnageante sera laiteuse. On ajoute alors un léger excès d'acide chlorhydrique, et l'on agite fortement pour rassembler le précipité. Lorsque la liqueur est redevenue parfaitement limpide, on la sépare du précipité et on lave celui-ci à plusieurs reprises par décantation. Il doit se dissoudre en totalité dans l'ammoniaque et être précipité de nouveau par l'acide nitrique.

Bismuth. — La liqueur débarrassée du plomb et de l'argent est mélangée avec un excès d'ammoniaque; si elle renferme du bismuth, il se formera un précipité blanc d'hydrate d'oxyde de bismuth. On filtre pour séparer la liqueur ammoniacale du précipité; celui-ci doit être lavé avec soin et desséché ensuite avec le filtre entre des doubles de papier buvard. On dissout une portion de ce précipité dans le moins possible d'acide chlorhydrique; la solution étant mélangée avec une grande quantité d'eau, produira un trouble laiteux qu'une addition d'acide tartrique ne doit pas faire disparaître.

Cuivre. — Lorsque la liqueur contient du cuivre, la présence de ce métal est accusée par la belle coloration bleue de la dissolution ammoniacale. Pour confirmer cette indication, on prend une très petite quantité de la liqueur, et l'on y verse d'abord un peu d'acide chlorhydrique, pour neutraliser l'excès d'ammoniaque et faire disparaître la coloration bleue, puis une ou deux gouttes de ferrocyanure de potassium. Il doit alors se former un précipité marron de ferrocyanure de cuivre.

Cadmium. — Il ne reste plus qu'à chercher le cadmium dans le reste de la liqueur ammoniacale. Lorsque cette liqueur est incolore et ne contient par conséquent pas de cuivre, il suffit de l'acidifier par un léger excès d'acide chlorhydrique et de la traiter ensuite par l'hydrogène sulfuré ; il se formera alors un précipité d'un très beau jaune, tout à fait caractéristique, dans ces circonstances, pour le cadmium.

Lorsque, au contraire, la liqueur ammoniacale est colorée en bleu par la présence du cuivre, il faut y ajouter du carbonate d'ammoniaque en excès, chauffer le mélange et l'abandonner à lui-même pendant assez longtemps. La présence du cadmium est alors indiquée par la formation d'un précipité blanc. On laisse déposer ce précipité, on décante avec précaution la liqueur bleue surnageante, puis après l'avoir bien lavé, on le dissout dans l'acide chlorhydrique. Cette dissolution doit donner avec l'hydrogène sulfuré un beau précipité jaune.

On peut encore, par un autre procédé, arriver plus promptement au résultat. Il suffit de traiter la liqueur ammoniacale par un excès de cyanure de potassium, qui

fera complétement disparaître la coloration bleue. Dans le mélange, qui peut contenir du cuivre et du cadmium, le cuivre n'est plus précipité par l'hydrogène sulfuré, tandis que le cadmium est précipité d'une manière complète.

227. Voici une autre méthode pour distinguer entre eux les métaux du deuxième groupe.

On commence par ajouter de l'acide chlorhydrique à la liqueur, afin de précipiter tout l'argent et la majeure partie du plomb sous la forme de chlorure. Ces deux métaux sont déterminés par les procédés déjà décrits (211).

Dans la dissolution, qui peut encore renfermer du plomb, du bismuth, du cadmium et du cuivre, on verse ensuite une solution de carbonate de potasse tant que ce réactif produit un précipité; puis on y ajoute un excès de cyanure de potassium, en chauffant le mélange. Le plomb et le bismuth restent alors précipités à l'état de carbonates, tandis que le cadmium et le cuivre se dissolvent à la faveur du cyanure de potassium, avec lequel ils forment des combinaisons doubles.

Après avoir bien lavé le précipité des deux carbonates, on le traite par l'acide sulfurique pour séparer le plomb du bismuth, dont le sulfate est soluble. On vérifie ensuite par les réactions mentionnées dans la marche précédente, si la dissolution sulfurique contient du bismuth et si le résidu insoluble est réellement du sulfate de plomb.

La liqueur contenant le cuivre et le cadmium à l'état de cyanures doubles, est traitée par un excès d'hydro-

gène sulfuré. Sous l'influence d'une douce chaleur, le cadmium seul se précipite alors sous la forme de sulfure jaune, si le cyanure de potassium a été ajouté en quantité suffisante. En sursaturant ensuite la liqueur filtrée par de l'acide chlorhydrique, on obtient un précipité noir de sulfure de cuivre.

228. *Contrôle au chalumeau.* — Voici les caractères que les métaux du deuxième groupe présentent au chalumeau.

Mercure. — On a vu précédemment, dans le traitement du mélange des sulfures par l'acide nitrique, que la formation d'un résidu noir et insoluble est l'indice presque certain de la présence du mercure. Pour acquérir une preuve complète, il faut, après l'avoir bien desséché, chauffer une petite quantité de ce résidu dans un tube fermé par un bout. Si le sulfure (HgS) soumis à l'essai provient d'un sel de mercure au maximum, il se sublime alors sans éprouver de décomposition. Le sulfure (Hg^2S) provenant d'un sel de mercure au minimum, donne bien aussi le même sublimé; mais dans ce cas, il se sublime en outre des globules de mercure métallique.

Chauffés dans un tube fermé par un bout en présence de la soude, ces deux sulfures se décomposent et donnent l'un et l'autre un sublimé de mercure.

Plomb. — C'est sous la forme de sulfate que le plomb est séparé des autres métaux du même groupe. Chauffé avec de la soude sur le fil de platine, le sulfate de plomb se dissout aisément et donne, dans la flamme d'oxydation, un verre limpide, qui devient jaunâtre et opaque par le refroidissement. Si on le chauffe avec de la soude sur le charbon, on obtient aussitôt un globule métallique malléable, entouré d'une auréole jaune d'oxyde.

Argent. — Le chlorure d'argent, chauffé avec de la soude sur le charbon, donne immédiatement un globule métallique malléable et très brillant, sans que le charbon se recouvre d'un enduit.

Bismuth. — L'oxyde, le carbonate et les autres combinaisons de ce métal, étant chauffés sur le charbon avec de la soude, donnent aussitôt un globule métallique cassant, entouré d'une auréole d'un brun jaunâtre.

Cadmium. — Le sulfure et le carbonate de cadmium, mélangés avec de la soude et du cyanure de potassium, ne donnent pas de globule métallique sur le charbon. Le métal réduit se volatilise immédiatement et s'oxyde de nouveau; par suite de cette réoxydation, le charbon se recouvre d'un enduit jaune foncé.

Cuivre. — Le sulfure de cuivre sert à reconnaître la présence de ce métal, d'après la seconde méthode (227). Mélangé avec de la soude et du cyanure de potassium, et chauffé sur le charbon, il donne un globule rouge et malléable de cuivre métallique, sans formation d'enduit. Préalablement grillé sur le charbon, et fondu ensuite avec du sel de phosphore sur le fil de platine, il donne, dans la flamme d'oxydation, un verre coloré en beau vert à chaud; cette teinte passe au bleu par le refroidissement. Dans un feu de réduction bien soutenu, ce verre est, à chaud, coloré en vert très foncé; mais, par le refroidissement, il devient brusquement opaque et d'une teinte rouge-brun.

TROISIÈME GROUPE.

Métaux dont les solutions acides ne précipitent pas par l'hydrogène sulfuré, mais qui précipitent par le sulfhydrate d'ammoniaque.

229. Après avoir, au moyen de l'hydrogène sulfuré, débarrassé la liqueur primitive de tous les métaux des deux premiers groupes, on procède à la séparation du troisième groupe à l'aide du sulfhydrate d'ammoniaque.

Avant d'entreprendre ce travail, il faut s'assurer que la liqueur contient encore des bases fixes. A cet effet, on en

évapore quelques gouttes sur une feuille de platine qu'on fait ensuite rougir; si alors on obtient un résidu non volatil, elle peut renfermer encore des bases appartenant aux trois derniers groupes. Pour en opérer la séparation, on commence par ajouter à la liqueur du chlorhydrate d'ammoniaque, à moins qu'elle ne soit fort acide; puis on la sursature par l'ammoniaque, et, sans s'inquiéter du précipité que ce réactif peut produire, on verse dans la liqueur ammoniacale un léger excès de sulfhydrate d'ammoniaque. Par là se précipitent tous les métaux du troisième groupe (*nickel*, *cobalt*, *fer*, *zinc*, *manganèse*, *chrome*, *aluminium*), les uns à l'état de sulfures, les autres à l'état d'oxydes hydratés ou de phosphates; le précipité peut contenir, en outre, les métaux alcalino-terreux du quatrième groupe, dans le cas où la liqueur contient de l'acide phosphorique, oxalique ou fluorhydrique, mais il ne renfermera ni les borates des terres alcalines, ni de l'oxalate de magnésie, parce que la présence, dans la solution, du chlorhydrate d'ammoniaque s'oppose à la précipitation de ces combinaisons.

Le tableau suivant résume l'ensemble des phénomènes que peut produire le sulfhydrate d'ammoniaque dans une liqueur dont les métaux du premier et du second groupes ont déjà été éliminés par l'hydrogène sulfuré.

PRÉCIPITÉ PRODUIT PAR LE SULFHYDRATE D'AMMONIAQUE.

A l'état de sulfures.	A l'état d'oxydes.	A l'état de phosphates ou d'oxalates quand la liqueur renferme ces sels.
NICKEL, *noir;* le précipité se dissout en petite quantité dans le sulfhydrate d'ammoniaque (à excès d'ammoniaque); il est très peu soluble dans l'acide chlorhydrique étendu et dans l'acide acétique. COBALT, *noir;* le précipité est très peu soluble dans l'acide chlorhydrique étendu et dans l'acide acétique. FER, *noir;* il n'est pas précipité s'il est à l'état de ferrocyanure. ZINC, *blanc;* le précipité est insoluble dans l'acide acétique. MANGANÈSE, *couleur de chair;* il est soluble dans l'acide acétique.	ALUMINIUM, *blanc volumineux;* le précipité est de l'alumine hydratée (Al^2O^3). Il se dissout dans la potasse. CHROME, *vert;* le précipité est de l'oxyde de chrome hydraté (Cr^2O^3). Il se dissout dans la potasse.	BARYUM, *blanc;* précipité de phosphate ou d'oxalate de baryte. STRONTIUM, *blanc;* précipité de phosphate ou d'oxalate de strontiane. CALCIUM, *blanc;* précipité de phosphate, d'oxalate de chaux ou de fluorure de calcium. MAGNÉSIUM, *blanc cristallin.* La magnésie n'est précipitée qu'à l'état de phosphate. Tous ces précipités sont insolubles dans la potasse. Les phosphates alcalino-terreux sont solubles dans l'acide acétique; l'oxalate de chaux est insoluble dans l'acide acétique. ALUMINIUM, *blanc;* précipité de phosphate d'alumine soluble dans la potasse.

On voit par l'inspection du tableau précédent que lorsque le précipité produit par le sulfhydrate d'ammoniaque est *blanc*, il ne peut pas contenir du fer, du cobalt ou du nickel; la recherche de ces trois métaux devient alors superflue. Si le précipité blanc est entièrement soluble

dans un excès de potasse caustique, il ne peut être formé que d'alumine pure ou phosphatée et d'oxyde de chrome. Mais, s'il est insoluble dans la potasse ou s'il ne s'y dissout qu'en partie, il peut, à l'exception du fer, du cobalt et du nickel, renfermer tous les autres composés précipitables par le sulfhydrate d'ammoniaque, car la coloration particulière de l'oxyde de chrome et du sulfure de manganèse n'est pas appréciable dans une quantité considérable d'un précipité blanc.

Une teinte *noire* est, au contraire, l'indice certain de la présence du fer, du cobalt et du nickel, ou de l'un de ces métaux; mais, dans ce cas, les recherches devront embrasser à la fois tous les composés précipitables par le sulfhydrate d'ammoniaque, inscrits dans notre tableau. L'analyse d'un semblable mélange est délicate et exige beaucoup de soin et d'attention.

On recueille sur un filtre le précipité produit par le sulfhydrate d'ammoniaque et on le lave convenablement. La liqueur filtrée, réunie aux eaux de lavage, est mise de côté pour servir à la recherche des métaux des deux derniers groupes.

Les lavages terminés, on étale le filtre sur quelques feuilles de papier buvard, et on enlève le précipité pour en faire plusieurs parts.

On prend une portion du précipité et on la met en digestion avec de l'acide chlorhydrique étendu d'eau.

230. *Partie insoluble dans l'acide chlorhydrique.* — Si le précipité ne se dissout pas entièrement dans l'acide chlorhydrique étendu, et qu'il laisse un résidu noir floconneux, on peut être à peu près certain de la

présence du *cobalt* ou du *nickel*, dont les sulfures sont très peu solubles dans les acides faibles. Dans ce cas, il faut séparer le résidu de la liqueur par filtration ou décantation.

Cobalt. — A l'aide du chalumeau on peut, immédiatement et avec une entière certitude, déterminer la présence du cobalt, par la coloration si caractéristique qu'il communique aux perles. Il suffit pour cela de fondre une parcelle du résidu avec du borax, sur le fil de platine ; si le résidu contient du cobalt, on obtiendra une perle colorée en beau bleu, à chaud et à froid, dans les deux flammes. Cet essai doit toujours se faire sur une très petite quantité de matière; sans cette précaution, le cobalt donnerait une perle si foncée, qu'elle paraîtrait noire et opaque.

Nickel. — On dissout le résidu dans l'eau régale, on évapore presqu'à sec, et l'on reprend par l'eau; on ajoute à la dissolution du cyanure de potassium en quantité suffisante pour que le précipité qui se forme d'abord se redissolve; puis on fait bouillir pendant quelques instants la liqueur alcaline. Si alors l'acide sulfurique, ajouté goutte à goutte à cette liqueur, y produit un précipité blanchâtre, on peut être certain de la présence du nickel.

231. *Partie soluble dans l'acide chlorhydrique.* — Outre les *phosphates*, les *oxalates* et les *fluorures*, cette liqueur peut contenir du *chrome*, du *fer*, de l'*alumine*, du *zinc* et du *manganèse*, ainsi que des traces de nickel et de cobalt. Il faut la précipiter par un excès de sulfhydrate d'ammoniaque, recueillir le précipité sur un filtre, et le laver à l'eau bouillante.

Chrome. — Lorsque par les essais préliminaires ou par la coloration jaune, verte, violette ou rouge de la liqueur, on peut supposer dans le précipité la présence du chrome, il faut commencer par éliminer ce corps. A cet effet, on fait fondre une partie du précipité bien desséché, dans un creuset de porcelaine, avec 2 parties de nitrate de potasse et 2 parties de carbonate de soude. Tout le chrome se transforme ainsi en acide chromique, et reste en combinaison avec l'alcali. Mais, si le précipité contient du manganèse, il se fera également une certaine quantité de manganate alcalin qu'il faut avant tout détruire; on y parvient facilement en faisant bouillir la masse fondue avec un mélange de parties égales d'eau et d'alcool : l'alcool décomposera le manganate en précipitant de l'oxyde de manganèse, et la liqueur colorée alors en jaune ne contiendra plus que du chromate.

Pour démontrer dans cette liqueur la présence de l'acide chromique, il faut, après l'avoir filtrée, la mélanger avec de l'acétate de plomb; celui-ci doit donner naissance à un précipité d'un beau jaune.

Le résidu insoluble dans le mélange d'eau et d'alcool bouillant renferme les oxydes des autres métaux du même groupe, et doit se dissoudre en totalité dans l'acide chlorhydrique; pour découvrir ces métaux, il faut soumettre la liqueur ainsi obtenue aux réactions indiquées plus bas.

On peut aussi, pour découvrir le chrome, suivre une autre marche qui est préférable à la précédente. Au précipité obtenu par le sulfhydrate d'ammoniaque, et qui ne doit pas être desséché, on ajoute du bioxyde de plomb

puce et une lessive assez concentrée de potasse caustique; on fait bouillir le mélange pendant quelque temps, puis on filtre et on lave le résidu à l'eau bouillante. Dans le cas du chrome, la liqueur filtrée est colorée en beau jaune, car l'oxyde de chrome, en présence du bioxyde de plomb et de la potasse caustique, se transforme en chromate de plomb qui reste en dissolution dans la liqueur alcaline. Il suffit alors d'ajouter à celle-ci un excès d'acide acétique pour en précipiter du chromate de plomb jaune.

Les liqueurs acides, débarrassées du chrome par l'une des deux méthodes précédentes, sont de nouveau à neutraliser par l'ammoniaque et à précipiter d'une manière complète par le sulfhydrate. Le précipité sera traité comme suit.

232. **Manganèse.** — On prend une très petite portion du précipité et on la mêle avec du carbonate de soude, puis on fait fondre ce mélange, sur une lame de platine, à la flamme oxydante du chalumeau. Si la substance proposée contient du manganèse, même en quantité minime, il se forme ainsi du manganate de soude, et l'on obtient une masse colorée en vert tant qu'elle est chaude, et en bleu verdâtre après le refroidissement.

On augmente encore la sensibilité de cette réaction en ajoutant à la soude une petite quantité de nitrate de potasse; ce mélange permet de découvrir les traces les plus faibles de manganèse.

Fer. — On dissout dans l'eau régale une faible portion du précipité, on évapore à siccité, puis on reprend par l'eau. Dans le cas du fer, la solution aqueuse préci-

pite en bleu foncé le ferrocyanure de potassium, et colore en rouge de sang le sulfocyanure de potassium.

Lorsque la matière renferme le fer à l'état de ferrocyanure, ce métal n'est pas précipité par le sulfhydrate d'ammoniaque ; on ne le trouve alors que dans le liquide contenant les alcalis (*Cinquième groupe*), en détruisant le cyanure par la calcination, et en redissolvant dans l'acide chlorhydrique la partie du résidu insoluble dans l'eau.

Le fer peut être contenu dans une liqueur à l'état de protoxyde ou de sesquioxyde. Comme l'hydrogène sulfuré et le sulfhydrate d'ammoniaque ramènent toutes les combinaisons de sesquioxyde à l'état de protoxyde, il est clair qu'après avoir reconnu la présence du fer, il faut recourir à la liqueur primitive pour déterminer si ce métal se trouve au minimum ou au maximum dans la combinaison proposée. Cette détermination s'effectue au moyen du sulfocyanure, du ferrocyanure jaune et du ferricyanure rouge à base de potassium. Le sulfocyanure de potassium n'opère aucun changement dans les solutions des sels de fer au minimum, entièrement exempts de sels au maximum ; avec les solutions neutres ou acides des sels de sesquioxyde, le même réactif donne au contraire une coloration rouge de sang très intense. Le ferrocyanure de potassium jaune produit dans les solutions de protoxyde de fer un précipité blanc bleuâtre, passant rapidement au bleu par le contact de l'air ; avec les sels de sesquioxyde, même en solutions très étendues, il donne un magnifique précipité de bleu de Prusse, insoluble dans l'acide chlorhydrique, et facilement décomposable par la potasse, qui en sépare du sesquioxyde de fer.

Le ferricyanure de potassium rouge produit dans les solutions de protoxyde de fer un magnifique précipité bleu, dont la couleur est la même que celle du bleu de Prusse ordinaire (obtenu avec le ferrocyanure et les sels de fer au maximum) ; il ne précipite pas les sels de sesquioxyde, et ne fait que foncer légèrement la teinte rouge-brun de leurs solutions.

Le tableau suivant résume les réactions précédentes.

RÉACTIFS.	SELS DE FER AU MINIMUM OU DE PROTOXYDE.	SELS DE FER AU MAXIMUM OU DE SESQUIOXYDE.
Sulfocyanure de potassium	Pas de changement..	Coloration rouge intense.
Ferrocyanure de potassium jaune	Précipité blanc bleuâtre, bleuissant davantage à l'air....	Précipité bleu foncé.
Ferricyanure de potassium rouge	Précipité bleu foncé..	Pas de précipité.

233. Pour déterminer les autres métaux faisant partie du troisième groupe, on dissout le précipité dans l'acide chlorhydrique additionné d'acide nitrique ou de chlorate de potasse (pour peroxyder le fer), puis on sursature par la potasse caustique, et l'on filtre pour séparer la liqueur du résidu. Celui-ci peut, outre les oxydes des métaux déjà déterminés, contenir du phosphate de fer et des phosphates alcalino-terreux (235). L'oxyde de zinc et l'alumine libre ou phosphatée restent, au contraire, en dissolution dans la liqueur alcaline.

Zinc. — On prend une portion de la solution alcaline et on la sature par l'hydrogène sulfuré ; si elle contient

du zinc, il se formera un précipité blanc de sulfure de ce métal.

La séparation du zinc et du fer n'est jamais complète par la potasse, et de petites quantités de zinc peuvent entièrement échapper par ce procédé. On arrive à des résultats plus précis en faisant bouillir la liqueur d'abord avec un peu d'acide nitrique pour faire passer le fer au maximum (s'il ne l'est déjà), et en y ajoutant ensuite un excès d'acétate de soude : par l'ébullition tout le fer est alors précipité à l'état de sesquioxyde. Ce procédé convient surtout pour séparer le sesquioxyde de fer mélangé à de très petites quantités d'oxyde de zinc, de manganèse, de nickel ou de cobalt.

Alumine. — A l'autre portion de la liqueur, préalablement saturée par l'acide chlorhydrique, on ajoute un excès de carbonate d'ammoniaque. S'il se forme un précipité blanc floconneux, c'est de l'alumine (libre ou phosphatée).

Il faut, en cherchant l'alumine, se tenir en garde contre l'influence des matières organiques, dont la présence s'oppose toujours à la précipitation de cette base. Dans bien des cas, la matière organique provenant du filtre suffit pour y mettre obstacle. Si l'on n'obtient pas le précipité d'alumine, il est toujours bon de verser dans la liqueur un excès d'acide chlorhydrique et de la faire bouillir en y ajoutant à plusieurs reprises de petites quantités de chlorate de potasse. On la sature ensuite par l'ammoniaque, et si elle contient de l'alumine, cette base sera précipitée en flocons blancs gélatineux.

234. *Contrôle au chalumeau.* — A part le fer, dont la

détermination par voie humide est très sûre, tous les métaux faisant partie du troisième groupe réclament un contrôle au chalumeau.

Pour le cobalt et le manganèse, les caractères pyrognostiques sont même d'une si grande sensibilité, qu'on n'a besoin de chercher ces métaux, qu'à l'aide seule du chalumeau, comme nous l'avons déjà dit.

Voici les essais qui conviennent particulièrement comme moyen de contrôle.

COBALT, MANGANÈSE, FER et NICKEL. — Lorsqu'une substance contient à la fois ces quatre métaux, il est toujours aisé de déterminer le cobalt et le manganèse; mais le nickel est plus difficile à mettre en évidence, surtout si ce métal ne s'y trouve qu'en faible quantité. Voici la meilleure marche à suivre : On dissout une quantité assez notable de la substance dans le borax, au feu d'oxydation et sur le fil de platine; on obtient ainsi une perle de couleur très foncée et tout à fait opaque, que l'on détache du fil par une légère secousse; on prépare de la même manière deux ou trois autres perles semblables. On place ensuite ces perles, toutes à la fois, dans une cavité pratiquée sur un morceau de charbon, et on les soumet, en présence d'un globule d'or, pesant 5 à 6 centigrammes, à un bon feu de réduction; ce feu doit être entretenu assez longtemps, afin que tout le nickel puisse se réduire à l'état métallique; il faut aussi avoir soin d'imprimer au charbon un léger mouvement, afin que le globule d'or arrive en contact avec toutes les parties du verre en fusion. Après le refroidissement, on enlève l'essai et on débarrasse l'or de la scorie; une petite quantité de nickel communique déjà à l'or une teinte plus ou moins grise et une dureté plus considérable sous le marteau. Le globule d'or nickélifère est ensuite mis à fondre sur le charbon avec du sel de phosphore dans la flamme d'oxydation. Si le borax n'a pas été primitivement sursaturé d'oxydes métalliques, de manière qu'aucune trace de cobalt n'a pu être réduite à l'état de métal, on obtiendra dans ce cas une perle colorée uniquement par

du nickel, rouge-brun à chaud, et jaune-rougeâtre après le refroidissement. S'il y a eu, au contraire, réduction d'une petite quantité de cobalt, comme ce métal s'oxyde avant le nickel, la perle pourra n'être colorée qu'en bleu par le cobalt, ou en vert par un mélange des deux métaux. Dans ces deux cas, on débarrasse l'or de la scorie, ou le chauffe de nouveau dans la flamme d'oxydation avec du sel de phosphore, et l'on entretient le feu jusqu'à ce que le verre paraisse coloré à chaud; au besoin, on répète cette opération à plusieurs reprises, jusqu'à ce que le fondant ne soit plus coloré par le cobalt; de cette manière, on finit toujours par obtenir une perle colorée par du nickel seulement, si ce métal se trouve en petite quantité dans la matière proposée; dans le cas contraire, le fondant reste tout à fait incolore.

Chrome. — C'est sous la forme de chromate de plomb que nous avons déterminé la présence du chrome par la voie humide. Voici les caractères de ce sel au chalumeau. Au feu d'oxydation, le borax et le sel de phosphore le dissolvent avec facilité; les perles sont jaunes à chaud, et se colorent en vert par le refroidissement. La coloration verte prend plus d'intensité dans la flamme de réduction. Sur la lame de platine et avec la soude, on obtient une masse d'un jaune foncé, et qui prend une teinte jaune claire après le refroidissement; dans la flamme de réduction, elle devient verte.

Zinc. — Le sulfure de zinc est à dissoudre dans l'acide chlorhydrique et à précipiter par le carbonate de potasse; le précipité est ensuite recueilli sur un filtre, puis lavé et desséché. Chauffé sur une lame de platine, ce précipité se colore en jaune, et redevient blanc par le refroidissement; il ne fond pas, mais il développe une vive lumière sous le dard du chalumeau. Arrosé d'une goutte de nitrate de cobalt, puis fortement chauffé au feu d'oxydation, l'oxyde de zinc devient d'un vert jaunâtre.

Alumine. — Chauffée sur une lame de platine dans les deux flammes, l'alumine n'éprouve aucune altération. Si on l'humecte avec une goutte de nitrate de cobalt, et qu'on la chauffe fortement dans la flamme d'oxydation, elle prend une belle couleur bleue, qui n'acquiert toute son intensité qu'après le refroidissement, et paraît alors violette à la lueur d'une bougie. Cette dernière réaction, carac-

téristique pour l'alumine, n'est pas à confondre avec celle que présente la silice. Avec une petite quantité de solution cobaltique, la silice prend dans la flamme d'oxydation une légère coloration bleu pâle ; par l'addition d'une quantité plus considérable de sel de cobalt, cette couleur passe au noir ou au gris foncé.

Recherche des phosphates, oxalates et fluorures alcalino-terreux.

235. *Phosphate d'alumine.* — L'alumine phosphatée se comportant avec la plupart des réactifs comme l'alumine pure, il est indispensable de chercher l'acide phosphorique dans tout précipité d'alumine, par une des méthodes suivantes :

a. On fait dissoudre le précipité dans l'acide chlorhydrique, et l'on ajoute assez d'acide tartrique pour qu'en sursaturant par de l'ammoniaque on n'obtienne pas de précipité. On verse alors, dans la liqueur ammoniacale, du sulfate de magnésie et du chlorhydrate d'ammoniaque; si l'alumine est phosphatée, on obtiendra ainsi un précipité blanc et cristallin de phosphate ammoniaco-magnésien.

b. Après avoir dissous le précipité d'alumine dans l'acide chlorhydrique, on sature la solution presque entièrement par du carbonate de soude, puis on ajoute un excès de carbonate de baryte, ainsi que de la potasse caustique, et l'on fait bouillir. Dans ces conditions toute l'alumine reste en dissolution, tandis que l'acide phosphorique se précipite à l'état de phosphate de baryte. On dissout ce précipité dans l'acide chlorhydrique, et l'on élimine la baryte par un léger excès d'acide sulfurique.

Le sulfate de baryte ayant été séparé par le filtre, on

découvre l'acide phosphorique dans la liqueur filtrée, en y ajoutant du chlorhydrate d'ammoniaque et un sel de magnésie ; il se produira ainsi un précipité blanc et cristallin de phosphate ammoniaco-magnésien.

c. Le meilleur procédé est le suivant : On fait bouillir le précipité d'alumine avec une solution de silicate de potasse basique (verre soluble, liqueur des cailloux) ; par là l'alumine phosphatée se transforme en silicate d'alumine insoluble et en phosphate de potasse qui reste en dissolution. Il est encore plus simple, pour ne pas avoir à préparer le silicate de potasse, de mélanger l'alumine avec une petite quantité de carbonate de soude et avec de la silice provenant des analyses, et de chauffer au rouge ce mélange dans une petite capsule.

On reprend ensuite le résidu par l'eau bouillante, on filtre et l'on cherche l'acide phosphorique dans la liqueur filtrée. A cet effet, on ajoute quelques gouttes de nitrate d'argent à une portion de cette liqueur ; si elle contient de l'acide phosphorique, il se produit alors un précipité jaune clair de phosphate d'argent.

Comme contrôle, il est utile de précipiter, dans l'autre portion de la liqueur, l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien ; mais comme la présence d'une petite quantité de silicate alcalin peut nuire à la netteté de la réaction, il faut, pour éliminer la silice, commencer par faire bouillir la liqueur avec un excès de chlorhydrate d'ammoniaque, filtrer, ajouter ensuite du sulfate de magnésie et agiter ; il doit alors se former un précipité blanc cristallin.

236. *Phosphates terreux et phosphate de fer.* — Pour

déterminer la présence de l'acide phosphorique dans le résidu, insoluble dans la potasse (233), provenant du traitement, par cet alcali, de la solution chlorhydrique des sulfures du troisième groupe, on commence par dissoudre ce résidu dans l'acide chlorhydrique.

a. S'il n'y a pas de fer en présence, on découvre l'acide phosphorique en ajoutant à la liqueur un excès d'acétate de soude et une goutte de perchlorure de fer ; il se produira ainsi des flocons blanc jaunâtre de phosphate de fer.

Dans ce cas, il faut ajouter à la solution assez de perchlorure de fer pour qu'elle se colore en rouge par la formation de l'acétate de fer au maximum. On fait ensuite bouillir, puis on recueille sur un filtre le phosphate de fer, et l'on met de côté la liqueur filtrée pour y chercher les terres alcalines au moyen du carbonate d'ammoniaque.

Lorsqu'on veut simplement mettre l'acide phosphorique en évidence, on peut précipiter la solution chlorhydrique par l'acide sulfurique, et chercher l'acide phosphorique dans la liqueur filtrée à l'aide d'un sel de magnésie et du chlorhydrate d'ammoniaque. Ce procédé est fort bien applicable, dans le cas où l'acide phosphorique est combiné avec la baryte. Si l'on a affaire à du phosphate de chaux ou de strontiane, il faut, après l'addition de l'acide sulfurique, verser beaucoup d'alcool dans la liqueur, afin de précipiter d'une manière complète les sulfates correspondants.

S'agit-il du phosphate de magnésie, il faut préalablement décomposer ce sel et en éliminer la magnésie. A cet effet, on met la solution chlorhydrique de ce sel en diges-

tion avec un excès de carbonate de baryte, qui précipite toute la magnésie; puis on filtre et l'on précipite l'excès de baryte par l'acide sulfurique. Après une nouvelle filtration, on cherche l'acide phosphorique en ajoutant à la liqueur du chlorhydrate d'ammoniaque et un sel de magnésie.

b. Lorsque la solution chlorhydrique contient du fer, on peut déterminer la présence de l'acide phosphorique par la simple addition de l'acétate de soude : celui-ci devra donner un précipité floconneux, blanc jaunâtre, de phosphate de fer.

On peut aussi précipiter toute la solution chlorhydrique par du sulfhydrate d'ammoniaque, laver le précipité, le délayer dans l'eau avec le filtre, et y faire passer un courant de gaz sulfureux : celui-ci dissout tout le fer à l'état d'hyposulfite, et laisse à l'état insoluble les phosphates (et les oxalates terreux) ; on cherche l'acide phosphorique dans ce résidu en le traitant comme précédemment (*a*).

c. Un procédé, spécialement applicable à l'analyse des phosphates terreux, consiste à dissoudre ceux-ci dans l'acide nitrique et à ajouter de l'étain métallique à la liqueur ; ce métal, en s'oxydant, fixe tout l'acide phosphorique. On évapore à siccité, puis on reprend par l'eau et l'on sépare par le filtre le phosphate d'étain insoluble. A l'aide du carbonate d'ammoniaque, on cherche ensuite les terres dans la liqueur filtrée (238).

237. *Oxalates et fluorures*. — Pour découvrir l'acide oxalique, on prend une portion du précipité produit par le sulfhydrate d'ammoniaque, et après l'avoir bien des-

séché, on le calcine modérément. Si après la calcination il fait effervescence avec l'acide chlorhydrique, il contient un oxalate. Dans ce cas, il faut complétement dissoudre, dans l'acide chlorhydrique, le résidu de cette calcination, précipiter ensuite par le sulfhydrate d'ammoniaque et filtrer. La liqueur filtrée servira pour la recherche des terres alcalines; elle doit précipiter par le carbonate d'ammoniaque.

On peut également suivre une autre marche pour trouver les oxalates terreux : On met une petite quantité de la substance dans un tube fermé par un bout *a* (fig. 23), et l'on y ajoute de l'acide sulfurique concentré et du peroxyde de manganèse. (Le peroxyde de manganèse doit avoir été bien débarrassé des carbonates terreux qu'il peut contenir, par des lavages avec de l'acide nitrique étendu d'eau.) Au tube contenant le mélange, on adapte alors, à l'aide d'un bon bouchon de liége, un tube *c* deux fois recourbé à angle droit, et plongeant au fond d'une éprouvette *b* contenant de l'eau de chaux. Si la matière contient de l'acide oxalique, il se produira ainsi un dégagement d'acide carbonique, lequel formera dans l'eau de chaux un précipité blanc de carbonate.

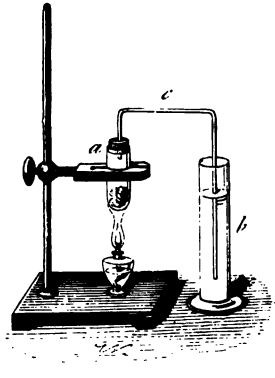


Fig. 23.

Quant aux fluorures, on les découvre en mettant à

profit l'action corrosive qu'exerce l'acide fluorhydrique sur le verre. A cet effet, on introduit, dans un creuset de platine, une petite quantité de la substance primitive, réduite en poudre très fine, et on l'arrose avec de l'acide sulfurique concentré. On ferme le creuset avec une lame de verre recouverte de cire ou de vernis à la gomme laque dont on a entamé quelques parties avec la pointe d'une aiguille, de manière à mettre le verre à nu. On chauffe ensuite très modérément le fond du creuset à l'aide d'une lampe à esprit-de-vin. Si la matière contient un fluorure, le verre sera corrodé plus ou moins profondément dans les parties non préservées par la cire ou le vernis du contact de l'acide fluorhydrique. Dans tous les cas, les fluorures, si la substance proposée en renferme, ont déjà dû être déterminés par les essais préliminaires.

QUATRIÈME ET CINQUIÈME GROUPE.

Métaux dont les solutions ne précipitent ni par l'hydrogène sulfuré ni par le sulfhydrate d'ammoniaque.

238. Les traitements successifs par l'hydrogène sulfuré, l'ammoniaque et le sulfhydrate d'ammoniaque ont éliminé, de la liqueur primitive acidifiée, tous les métaux proprement dits et l'alumine. Cette liqueur ne peut alors plus contenir que la magnésie, les terres alcalines et les alcalis. Avant de la soumettre à de nouvelles recherches, il est bon d'examiner si elle contient encore des principes fixes. A cet effet, on en évapore quelques gouttes sur la lame de platine; si, après une forte calcination, il reste un résidu, il y a lieu de prendre en considération tous les métaux des deux derniers groupes.

Après avoir ajouté à la liqueur un grand excès d'acide chlorhydrique, il faut la porter à l'ébullition pour chasser les dernières traces d'hydrogène sulfuré, et la neutraliser ensuite par l'ammoniaque. On verse ensuite, dans la liqueur, du carbonate d'ammoniaque, tant qu'il se manifeste un précipité, puis on chauffe pendant quelque temps doucement et sans faire bouillir. De cette manière, la baryte, la strontiane ou la chaux, ou ces trois bases simultanément, sont précipitées à l'état de carbonates; la magnésie, au contraire, n'étant pas précipitée en présence d'une quantité suffisante de sels ammoniacaux, reste, avec les alcalis, en dissolution dans la liqueur.

TRAITEMENT PAR LE CARBONATE D'AMMONIAQUE, EN PRÉSENCE DU CHLORHYDRATE D'AMMONIAQUE, de la liqueur débarrassée de tous les métaux proprement dits par l'hydrogène sulfuré et par le sulfhydrate d'ammoniaque.

Précipité.		Dissolution.
Baryte Strontiane Chaux	blanc, à l'état de carbonate.	Magnésie [1]. Potasse. Soude. Ammoniaque.

239. *Précipité produit par le carbonate d'ammoniaque.* — On recueille le précipité sur un filtre, et on le lave avec soin à l'eau chaude; les eaux de lavage, réunies à la liqueur filtrée, sont mises de côté pour servir à la recherche de la magnésie et des alcalis. Les lavages termi-

[1] La magnésie ne précipite par les carbonates alcalins qu'en l'absence des sels ammoniacaux.

nés, on traite le précipité sur le filtre par de l'acide chlorhydrique très étendu qui le dissout avec effervescence, et l'on recueille la liqueur filtrée contenant, à l'état de chlorures, les métaux alcalino-terreux.

Dans une petite portion de cette liqueur, on verse une solution de gypse : s'il n'y a pas de précipité, même après quelque temps, on peut être assuré de l'absence de la baryte, ainsi que de la strontiane. La formation immédiate d'un précipité, par l'addition de la solution de gypse, indique, au contraire, la présence de la *baryte*, avec laquelle il peut aussi se trouver de la *strontiane*.

Baryte. — Les dissolutions des sels de baryte, sont *immédiatement* précipitées par la solution de gypse. Pour s'assurer de la présence de la baryte, lorsque cette réaction s'est manifestée, on traite une autre portion de la liqueur par l'acide fluosilicique, et on l'agite fortement avec une baguette de verre ; si la solution contient réellement de la baryte, il s'y produira, après quelque temps, un précipité blanc et cristallin de fluosilicate de baryte.

Strontiane. — Lorsque la solution de gypse ne produit aucun précipité, même après un certain temps, on peut être assuré de l'absence de la strontiane ; si, au contraire, le précipité s'est formé immédiatement, on en peut conclure la présence de la baryte, qui peut en même temps être accompagnée de strontiane. D'ailleurs, toutes les fois que la solution de gypse donne un précipité, soit immédiatement, soit seulement après quelque temps, il y a lieu de chercher la strontiane par des expériences directes.

A cet effet, on évapore à sec une portion de la solu-

tion chlorhydrique du précipité produit par le carbonate d'ammoniaque, on met le résidu de l'évaporation en digestion avec de l'alcool absolu ou au moins à 95 centièmes, et l'on filtre, puis on évapore sur une lame de platine quelques gouttes de la liqueur filtrée. Si elle ne laisse pas de résidu, il n'y a pas lieu de pousser plus loin les recherches, car la matière ne renferme alors ni strontiane ni chaux. Dans le cas, au contraire, où l'on obtient un résidu, on divise la solution alcoolique en deux parts; on en chauffe l'une dans une petite capsule et on l'enflamme. Si la flamme se colore en cramoisi, elle indique la présence de la strontiane. Comme on pourrait confondre la flamme de la strontiane avec celle de la chaux, il est bon de s'assurer que la dissolution alcoolique du chlorure, débarrassée de tout l'alcool par l'évaporation et reprise par l'eau, précipite, après quelque temps, par le sulfate de chaux, mais ne précipite pas par une solution de chromate de strontiane. Quand la flamme ne paraît pas rouge, ou que du moins on est en doute sur la nature de sa coloration, on évapore à sec la seconde moitié de la solution alcoolique, on dissout le résidu dans un peu d'eau, et on l'essaie avec la solution de gypse; s'il y a de la strontiane, il se forme alors, après quelque temps, un précipité blanc de sulfate de strontiane.

Chaux. — Lorsque les essais précédents n'ont fait découvrir ni baryte ni strontiane, on prend une autre portion de la solution chlorhydrique du précipité produit par le carbonate d'ammoniaque, et, après l'avoir rendue alcaline par l'ammoniaque, on y verse de l'acide oxalique. Si, dans ces circonstances, on obtient un précipité

blanc, on peut être certain de la présence de la chaux.

Dans le cas où l'on a trouvé de la baryte ou de la strontiane dans le mélange, il faut d'abord éliminer ces bases en les précipitant par le sulfate de potasse ou l'acide sulfurique étendu, et n'ajouter qu'ensuite de l'acide oxalique à la liqueur filtrée, après l'avoir rendue alcaline par l'ammoniaque.

240. *Dissolution séparée du précipité.* — Avant de passer à la recherche de la magnésie et des alcalis qui peuvent être contenus dans la liqueur où le carbonate d'ammoniaque n'a pas produit de précipité, ou dans celle qu'on a séparée du précipité produit par ce réactif, il faut d'abord s'assurer que la totalité de la baryte, de la strontiane et de la chaux a été éliminée. A cet effet, on prend deux petites portions de la liqueur, et l'on verse, dans l'une, du sulfate de potasse ou de l'acide sulfurique étendu, et dans l'autre, de l'oxalate d'ammoniaque. Lorsque ces deux réactifs ne produisent pas de précipité, on a la certitude d'avoir séparé, par le carbonate d'ammoniaque, toute la baryte, la strontiane et la chaux existant dans la liqueur. Dans le cas contraire, il est indispensable de traiter de nouveau la liqueur par le mélange d'ammoniaque et de carbonate d'ammoniaque, et de la chauffer pendant quelque temps. Le précipité ayant été séparé par le filtre, on peut, en toute sécurité, procéder à la recherche de la magnésie et des alcalis dans la liqueur filtrée.

Magnésie. — On verse du phosphate de soude dans une portion de cette liqueur, et on l'agite fortement avec une baguette de verre Si elle contient de la magnésie,

il se formera, après quelque temps, un précipité blanc et cristallin de phosphate ammoniaco-magnésien.

241. Il ne reste plus à déterminer que les *alcalis fixes* et l'*ammoniaque*. A part quelques silicates naturels ou artificiels, les sels alcalins fixes sont solubles dans l'eau, de sorte qu'on a rarement à les prendre en considération dans l'examen des substances insolubles dans ce liquide. Aussi, avant de continuer ces recherches, convient-il d'évaporer à siccité le reste de la liqueur dont une portion a servi à découvrir la magnésie (que cette base ait été trouvée ou non), et de la chauffer ensuite au rouge jusqu'à expulsion complète des sels ammoniacaux. Si l'on obtient un résidu fixe, il y a lieu d'y chercher la potasse et la soude; dans le cas contraire, on n'a plus à s'occuper que de l'ammoniaque.

Le résidu de la calcination peut immédiatement servir à la recherche des alcalis fixes, s'il ne contient pas de magnésie; mais lorsqu'on a découvert cette base, il faut commencer par l'éliminer. A cet effet, on dissout le résidu dans l'eau, on le fait bouillir avec un léger excès d'eau de baryte pour précipiter toute la magnésie, puis on filtre. Pour enlever ensuite la baryte de la solution filtrée, on la traite par l'acide sulfurique dilué, ou bien on la mélange avec un excès d'ammoniaque et de carbonate d'ammoniaque, et on la chauffe doucement pendant quelque temps; on filtre, et l'on évapore à siccité la liqueur filtrée pour éloigner les sels ammoniacaux; le résidu peut alors servir à la recherche des alcalis fixes.

On le dissout dans une très petite quantité d'eau, on y ajoute de l'alcool, on chauffe le mélange à l'ébullition et

on l'allume. Si alors la flamme est *violette*, cela dénote l'absence de la soude et la présence probable de la potasse ; si, au contraire, la flamme est *jaune*, on en conclut la présence de la soude, qui peut être mélangée à la potasse.

Potasse. — On évapore à siccité la liqueur alcoolique et l'on dissout une portion du résidu dans l'eau ou mieux, quand cela est possible, dans l'alcool. A une portion de cette solution, on ajoute alors un excès d'acide tartrique, et à l'autre, du bichlorure de platine, en agitant fortement avec une baguette de verre. Si la liqueur contient de la potasse, l'acide tartrique produira, après un temps plus ou moins long, un précipité blanc, cristallin et grenu de bitartrate de potasse (crème de tartre) ; de même, le bichlorure de platine donnera un précipité jaune de chloroplatinate de potasse.

Soude. — On place sur le fil de platine une petite portion du résidu, et on la chauffe à l'extrémité du dard bleu du chalumeau ; si la substance contient de la soude, la flamme s'élargira aussitôt considérablement, en se colorant en jaune intense.

Pour confirmer l'indication précédente, on verse dans la solution aqueuse du résidu, une solution d'antimoniate de potasse ; ce réactif y produira un précipité blanc et cristallin d'antimoniate de soude. Ce précipité se forme immédiatement ou seulement après quelque temps, suivant que la solution est concentrée ou plus ou moins étendue ; on accélère en général sa formation en agitant fortement la liqueur.

242. **Ammoniaque.** — L'ammoniaque ne peut évi-

demment pas être cherchée dans les liqueurs employées aux traitements précédents, puisqu'on l'y a introduite par les réactifs; il faut donc, pour découvrir cet alcali, avoir recours à la substance primitive, traitée ou non par les dissolvants.

On verse sur une partie de cette substance une solution concentrée de potasse caustique, et l'on chauffe. Cet essai se fait très commodément dans un tube fermé par un bout; si la substance contient de l'ammoniaque, le gaz qui se dégage possède l'odeur caractéristique de cet alcali, bleuit le papier de tournesol humecté d'eau, et donne des vapeurs blanches à l'approche d'une baguette de verre plongée dans l'acide chlorhydrique étendu.

Pour plus de certitude, il convient de mélanger le corps à essayer, non avec de la potasse, mais avec de l'hydrate de chaux et un peu d'eau, et de les broyer ensemble, car souvent la lessive de potasse caustique dégage par elle-même de l'ammoniaque, lorsqu'on la chauffe à l'ébullition.

243. *Contrôle au chalumeau.* — La strontiane, la chaux, la potasse et la soude, chauffées à l'extrémité du dard bleu, communiquent à la flamme des colorations particulières et quelquefois caractéristiques, dont nous avons déjà fait usage (193) pour la détermination de ces corps; cet essai est très important et doit être fait avec soin.

Au chalumeau, le sulfate de *baryte* peut être distingué du sulfate de *strontiane* de la manière suivante : On fait fondre sur le fil de platine, dans la flamme extérieure, un peu de carbonate de soude avec une trace de peroxyde de manganèse, et l'on dissout ensuite

dans la perle autant de sulfate qu'elle peut en dissoudre. Avec le sel de baryte, elle conserve sa couleur verte ou bleue par suite de la formation de manganate de baryte ; mais avec le sulfate de strontiane, il ne se forme pas de manganate, et la perle devient par le refroidissement d'un gris foncé, et même brune ou brun verdâtre.

244. *Observations.* — Si la matière à examiner renferme du *ferrocyanure de potassium*, le fer n'est précipité ni par le sulfhydrate ni par le carbonate d'ammoniaque, et se trouve finalement dans la liqueur contenant la magnésie et les alcalis. On le reconnaît en ce que la liqueur brunit par la calcination. Dans ce cas, il faut calciner ce résidu assez longtemps pour détruire le cyanure de fer, reprendre par l'eau pour dissoudre les alcalis, et reprendre ensuite par l'acide chlorhydrique le résidu de carbure et d'oxyde de fer. La solution chlorhydrique donnera ensuite les réactions des sels de fer (232).

Lorsque le corps soumis à l'analyse est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'acide nitrique ou chlorhydrique, il faut, avant de chercher les métaux alcalins et la magnésie, mettre en réserve une portion de la liqueur, afin d'y découvrir l'acide phosphorique ou l'acide oxalique qui peuvent s'y trouver.

B. Recherche des acides.

245. *Emploi des réactifs généraux.* — Avant de se livrer à la recherche des acides, il faut se rappeler l'ensemble des résultats fournis par les essais précédents. Certains acides doivent déjà se découvrir dans les essais préliminaires ; ceux-ci, en général, ne peuvent laisser aucun doute sur la présence des *nitrates*, des *chlorates*,

des *arsénites*, des *arséniates*, des *sulfates* et des *sulfures*. D'un autre côté, en cherchant les métaux, on trouve aussi les *chromates*, les *arsénites*, les *arséniates*, les *phosphates*, etc.

Il importe également de ne pas perdre de vue que la présence de certaines bases peut exclure celle de certains acides. Si, par exemple, on a découvert du baryum dans une matière soluble dans l'eau ou dans les acides, cette matière ne peut pas contenir de sulfate; si l'on y a trouvé de l'argent, elle ne peut pas contenir de chlorure, etc.

Lorsqu'il s'agit d'une matière soluble dans l'eau, il faut, comme dans la recherche des métaux, examiner si la solution rougit ou bleuit le tournesol. Il est à remarquer qu'une liqueur ne renferme pas un acide libre (ou un sel acide), ni un alcali libre (ou un sel basique) par cela seul qu'elle rougit le tournesol bleu, ou qu'elle ramène au bleu le tournesol rougi par les acides [1].

[1] Un grand nombre de sels réputés neutres (sels de cuivre, de zinc, d'alumine, etc.) rougissent le tournesol à la manière des acides. *Cette réaction s'observe particulièrement avec les sels métalliques qui ont une tendance à former des sous-sels.* Si, par exemple, on met du sulfate de cuivre neutre en présence du tournesol, celui-ci rougit, c'est-à-dire que l'acide colorant dont il se compose devient libre, tandis que l'alcali, avec lequel cet acide avait été combiné, s'unit à une quantité correspondante d'acide sulfurique : il se produit donc ainsi du sous-sulfate de cuivre, du sulfate à base d'alcali, et l'acide rouge du tournesol devient libre.

Il existe aussi un certain nombre de sels réputés neutres (chromate de potasse, phosphate de soude, etc.) dont la solution ramène au bleu le tournesol rouge. *Ce caractère appartient aux sels neutres qui passent aisément à l'état de sur-sels ou sels acides.* Si, par exemple, on met du chromate de potasse neutre en présence du

Certaines solutions neutres ou alcalines sont précipitées par l'acide chlorhydrique ou l'acide nitrique : la *silice* précipite à l'état gélatineux, surtout par la concentration ; l'*acide borique* se dépose en paillettes blanches, seulement dans les liquides concentrés. Quelques *oxydes* et *sulfures*, solubles dans la potasse, quelques *cyanures* et *chlorures* dissous par le cyanure de potassium, se précipitent aussi par les acides (213).

Enfin, lorsqu'on dissout, dans un acide, la matière à analyser, il faut, comme nous l'avons déjà dit, faire attention s'il se dégage des gaz et notamment de l'*acide carbonique* ou *sulfhydrique* (202).

On a vu que les réactifs employés pour la recherche des bases se divisent en réactifs généraux, servant à reconnaître des groupes, et en réactifs spéciaux dont le but est de signaler la présence de chaque métal en particulier. Dans la recherche des acides, la délimitation des groupes est moins facile.

On peut d'abord diviser les acides en deux grandes classes, en *acides minéraux* et en *acides organiques*, en se fondant sur la manière dont ces acides ou leurs sels se comportent à une température élevée. Les acides organiques se décomposent, en général, en abandonnant du charbon, lorsqu'on les chauffe au rouge dans un tube fermé par un bout ou dans une petite cuiller de fer ; la

tournesol rouge, celui-ci bleuit, parce que l'acide colorant dont il se compose, se combine avec une partie de l'alcali en formant un sel bleu, et que le chromate neutre de potasse passe alors à l'état de bichromate.

plupart des alcalis et des autres matières organiqu comportent de même.

Cependant, comme quelques substances organiqu volatilisent par la chaleur, et peuvent ainsi se sous à son action, il peut être nécessaire, pour les décou de compléter l'essai précédent par l'examen des pro de la combustion de ces substances par l'oxyde de cu

Avant de faire ce nouvel essai, il faut s'assurer la matière proposée ne fait pas effervescence av acides, et ne contient, par conséquent, point de c nates; on examine alors si le résidu provenant décomposition de la matière dégage de l'acide c nique au contact des acides, car les sels des acides niques, à base d'alcalis ou de terres alcalines, pas l'état de carbonates par l'action de la chaleur roug

On mélange ensuite intimement une petite quant la matière avec de l' de cuivre, provena la décomposition d trate; ce mélange e troduit dans un tu (fig. 24) assez étroit, par un bout. Après recouvert la matière couche d'oxyde de c d'une épaisseur de 3 centimètres, on f tube un bouchon tant un autre tube courbé et plongean

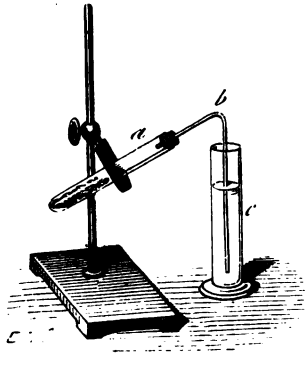


Fig. 24.

une éprouvette *c* remplie d'eau de chaux. L'appareil étant disposé, on chauffe avec la flamme d'une lampe à alcool, d'abord la portion du tube contenant l'oxyde de cuivre pur, puis, quand celle-ci est rouge, l'extrémité où se trouve le mélange. Toutes les matières organiques, calcinées avec l'oxyde de cuivre, se décomposent en eau et en acide carbonique : si donc la substance proposée contient un acide organique, il se dégagera, dans cet essai, de l'acide carbonique reconnaissable au précipité blanc qu'il produira dans l'eau de chaux ; si la quantité d'acide carbonique ainsi dégagée est suffisante, le précipité blanc pourra se redissoudre par suite de la formation du bicarbonate de chaux, mais il reparaîtra par l'ébullition de la liqueur.

En résumé, les acides organiques sont caractérisés : par le dépôt de charbon qu'on obtient en les calcinant; par le dégagement d'acide carbonique qu'on observe en humectant d'acide chlorhydrique le résidu de la calcination de leurs sels (l'absence des carbonates ayant été préalablement reconnue); par le dégagement d'acide carbonique auquel ils donnent naissance, eux ou leurs sels, par la calcination avec l'oxyde de cuivre.

Lorsque l'on ne constate aucun de ces effets, on peut être assuré de l'absence de tout acide organique dans la matière proposée; elle ne contient alors que des acides minéraux. Nous n'avons d'ailleurs pris en considération, dans la méthode générale, qu'un très petit nombre d'acides organiques que nous avons confondus avec les acides minéraux.

Les réactifs généraux, servant à grouper ces acides,

sont : l'*acétate de baryte* (ou le chlorure de baryum) et le *nitrate d'argent*. Certains acides sont précipités par l'acétate de baryte dans une liqueur neutre ; d'autres acides, qui ne précipitent pas par cet agent, sont précipités par le nitrate d'argent ; d'autres enfin ne sont précipités ni par les sels de baryte, ni par les sels d'argent. De là trois groupes, comme l'indique le tableau suivant :

ACIDES.

PREMIER GROUPE.	DEUXIÈME GROUPE.	TROISIÈME GROUPE.
Acides qui sont précipités par l'ACÉTATE DE BARYTE dans une liqueur neutre.	Acides qui ne sont pas précipités par l'acétate de baryte, mais qui sont précipités par le NITRATE D'ARGENT.	Acides qui ne sont précipités ni par l'acétate de baryte, ni par le nitrate d'argent.
—	—	—
Acide arsénieux.	Acide chlorhydrique.	Acide nitrique.
— arsénique.	— bromhydrique.	— chlorique.
— chromique.	— iodhydrique.	
—	— sulfhydrique.	
— sulfurique.	—	
— phosphorique.	— cyanhydrique.	
— borique.	— acétique.	
— fluorhydrique.	— formique.	
—		
— carbonique.		
— silicique.		
—		
— oxalique.		

Il est à remarquer que, pour caractériser les acides du premier groupe, il est indispensable d'opérer sur une liqueur neutre, car si elle était acide, les sulfates seuls seraient précipités. La même condition est à observer dans la recherche des acides du troisième groupe ; ceux-ci

d'ailleurs se reconnaissent déjà, dans les essais préliminaires, à la déflagration qu'ils produisent sur les charbons incandescents.

246. Lorsque la substance à analyser ne contient aucun corps faisant partie des trois premiers groupes des métaux, on peut immédiatement précipiter par l'acétate de baryte la portion de la liqueur primitive destinée à la recherche des acides, après l'avoir exactement neutralisée par l'ammoniaque si elle est acide, ou par l'acide acétique si elle est alcaline. Dans le cas contraire, on la traite d'abord par l'hydrogène sulfuré, et, après avoir séparé le précipité (qui peut servir pour la recherche des acides de l'arsenic), on précipite la liqueur filtrée par l'ammoniaque, et au besoin par le sulfhydrate d'ammoniaque, pour précipiter tous les métaux du troisième groupe. Le nouveau précipité contient de l'oxyde de chrome dans le cas de la présence d'un chromate.

Lorsque la liqueur filtrée n'a été traitée que par l'hydrogène sulfuré, il suffit de la maintenir en ébullition pendant quelque temps pour chasser tout ce gaz; mais si elle a aussi été précipitée par le sulfhyd.ate d'ammoniaque, il faut la faire bouillir avec de l'hydrate de bismuth qui décompose tout le sulfhydrate en se transformant en sulfure. On précipite ensuite la liqueur par l'acétate de baryte, on recueille le précipité sur un filtre, on le lave à l'eau bouillante et l'on met de côté la liqueur filtrée pour la recherche des acides du deuxième groupe.

PREMIER GROUPE.

Acides qui sont précipités de leurs solutions neutres par l'acétate de baryte.

247. **Acides de l'arsenic.** — On a vu, dans la recherche des métaux, que lorsqu'une liqueur acidifiée contient des arsénites et des arséniates, l'hydrogène sulfuré décompose les acides de l'arsenic et précipite des sulfures d'arsenic, qu'on reconnaît en suivant la marche indiquée plus haut (220, 221, 222, 222 *a*).

Acide chromique. — La présence des chromates, dans une substance, est en général accusée par la couleur jaune ou rouge de la solution. L'hydrogène sulfuré transformant l'acide chromique CrO^3 en oxyde de chrome Cr^2O^3, la solution prend par cet agent une teinte vert-émeraude, et alors on trouve de l'oxyde de chrome parmi les bases du troisième groupe (231). Pour reconnaître si le précipité produit par le sulfhydrate d'ammoniaque renferme de l'oxyde de chrome, on le mélange avec du bioxyde de plomb et de la potasse caustique, on chauffe le mélange et l'on filtre; alors la liqueur filtrée présente une teinte jaune, et, par la sursaturation avec un excès d'acide acétique, donne un précipité jaune de chromate de plomb.

Lorsqu'une solution contient un chromate, on peut immédiatement s'assurer de la présence de ce corps par les réactions suivantes : à une portion de la liqueur primitive, on ajoute du nitrate d'argent; celui-ci produira un précipité pourpre foncé de chromate d'argent, soluble dans l'acide nitrique et dans l'ammoniaque. Dans une autre portion on verse de l'acétate de plomb : celui-ci

donnera un précipité jaune, soluble dans la potasse caustique, peu soluble dans l'acide nitrique dilué.

Lorsque les réactions précédentes ne peuvent pas être mises en évidence, on ajoute à la liqueur primitive de l'acide chlorhydrique et de l'alcool, et l'on chauffe ce mélange. Si la solution contient un chromate, elle deviendra verte, et après avoir été sursaturée par l'ammoniaque, elle donnera un précipité d'oxyde de chrome, sur lequel on fait les essais indiqués précédemment.

248. On traite par l'acide chlorhydrique dilué la majeure partie du précipité produit par l'acétate de baryte, dans la liqueur neutre, débarrassée préalablement de tous les corps qui précipitent par l'hydrogène sulfuré, l'ammoniaque et le sulfhydrate d'ammoniaque ; à l'aide du filtre, on sépare le résidu de la partie dissoute.

Acide sulfurique. — Parmi les acides, l'acide sulfurique est le seul qui forme avec la baryte un sel insoluble dans les liqueurs acides; on peut donc regarder comme certaine la présence des sulfates quand le précipité produit par l'acétate de baryte ne se dissout pas, ou laisse un résidu insoluble, par le traitement à l'acide chlorhydrique dilué.

On peut immédiatement démontrer la présence de l'acide sulfurique dans une liqueur, en la mélangeant avec de l'acide chlorhydrique et du chlorure de baryum; ce réactif déterminera la formation d'un précipité blanc.

Dans les essais préliminaires, on reconnaît aussi les sulfates à la masse hépatique qu'ils produisent sur le charbon avec le carbonate de soude.

249. Si le précipité produit par l'acétate de baryte se

dissout en partie ou en totalité dans l'acide chlorhydrique, il faut prendre en considération tous les autres acides du premier groupe. On reconnaît que le précipité s'est dissous en partie, en jetant le mélange sur un filtre, et en ajoutant un excès d'ammoniaque à la liqueur filtrée : la partie du précipité dissoute dans l'acide chlorhydrique viendra alors se précipiter.

Acide phosphorique. — On mélange la liqueur filtrée avec un excès d'une solution d'alun, puis on sursature par l'ammoniaque. Il se précipite ainsi de l'alumine qui entraîne avec elle la totalité de l'acide phosphorique, qu'on découvre ensuite en soumettant le précipité au traitement déjà décrit (235 *c*). La nouvelle liqueur filtrée est mise de côté pour la détermination des autres acides.

Il existe encore d'autres méthodes moins sûres que la précédente, mais dont on peut cependant faire usage lorsqu'il s'agit simplement de constater la présence de l'acide phosphorique, sans avoir égard aux autres acides qui peuvent l'accompagner. On précipite par le chlorure de baryum si la liqueur est neutre; quand elle est acide, il faut d'abord la neutraliser par l'ammoniaque. Si cette neutralisation occasionne un précipité, on sépare celui-ci par le filtre et l'on ajoute ensuite du chlorure de baryum au liquide filtré. On recueille le précipité barytique sur un filtre, et, après l'avoir lavé, on le traite par l'acide chlorhydrique dilué pour dissoudre le phosphate et séparer s'il y a lieu le sulfate de baryte insoluble. On cherche ensuite l'acide phosphorique dans la solution filtrée au moyen de l'acétate de soude et du perchlorure de fer.

Lorsqu'une liqueur neutre ne contient que des métaux alcalins, on y ajoute du chlorhydrate d'ammoniaque et du sulfate de magnésie ; l'acide phosphorique produira, après quelque temps surtout, par l'agitation du mélange, un précipité blanc et cristallin de phosphate ammoniaco-magnésien.

Lorsque la matière renferme des phosphates à base d'alumine, de baryte, de chaux, de strontiane, de magnésie, on trouve déjà l'acide phosphorique dans la recherche des bases (235, 236).

250. La liqueur séparée, par le filtre, du précipité d'alumine produit par l'ammoniaque en excès (249), est évaporée à siccité. Le résidu sert à découvrir l'acide borique et l'acide fluorhydrique. (On peut aussi, pour cela, employer la matière primitive.)

Acide borique. — On ajoute de l'acide sulfurique concentré et de l'alcool à une portion du résidu (ou à la matière primitive finement pulvérisée) ; on chauffe légèrement et l'on enflamme l'alcool. La flamme est colorée en vert dans le cas des borates.

Quand une liqueur ne contient pas des acides organiques, on peut, dans quelques cas, mettre l'acide borique en évidence, en concentrant la solution par l'évaporation et ajoutant de l'acide sulfurique ; l'acide borique se précipite alors sous la forme de paillettes cristallines.

Acide fluorhydrique. — On mélange, dans un creuset de platine, avec de l'acide sulfurique, une portion du précipité produit par l'acétate de baryte. Si ce précipité contient des fluorures, il se dégagera, par une douce chaleur, de l'acide fluorhydrique qui corrodera le verre (237).

Cet essai peut également se faire sur la matière primitive réduite en poudre impalpable.

251. **Acide carbonique.** — Dans le cas des carbonates, le précipité produit par l'acétate de baryte se dissout avec effervescence dans l'acide chlorhydrique. Cette effervescence se manifeste aussi quand on dissout la matière primitive dans un acide. Il se dégage alors un gaz incolore et sans odeur, qui trouble l'eau de chaux.

Acide silicique. — La silice se découvre déjà par l'addition de l'acide chlorhydrique à la matière à analyser ; elle se sépare alors à l'état de gelée, surtout par la concentration. Il n'y a que les silicates à excès d'alcali qui soient solubles dans l'eau. Ceux qu'on a fait fondre avec un carbonate alcalin (204), séparent la silice en gelée par l'addition de l'acide chlorhydrique.

La présence de la silice se reconnaît aussi au chalumeau avec le sel de phosphore (198).

252. **Acide oxalique.** — Lorsqu'on ne s'est pas assuré de l'absence de tous les acides organiques, en soumettant la matière aux essais décrits (245) et qu'on a seulement constaté qu'elle ne charbonne pas par la calcination, elle peut néanmoins contenir de l'acide oxalique. Cet acide se trouve alors dans le précipité produit par l'acétate de baryte. Si ce précipité ne contient pas de carbonate, et si, par conséquent, il se dissout sans effervescence dans l'acide chlorhydrique, on en calcine une portion, et, après la calcination, on traite le résidu par un acide; dans le cas d'un oxalate, il se dissoudra alors avec effervescence.

Lorsque le précipité contient du carbonate avant la

calcination, on reconnaît l'acide oxalique en chauffant le précipité dans un petit ballon avec de l'acide sulfurique concentré, et recueillant le gaz qui se dégage. On agite ce gaz avec une dissolution de potasse caustique, qui absorbe tout l'acide carbonique ; s'il reste alors un gaz insoluble dans la potasse et brûlant avec une flamme bleue, ce gaz ne peut être que de l'oxyde de carbone, provenant de la décomposition de l'acide oxalique.

Lorsque la matière renferme un oxalate terreux, la présence de l'acide oxalique se découvre déjà dans la recherche des bases (237).

DEUXIÈME GROUPE.

Acides qui ne précipitent pas par l'acétate de baryte, mais qui sont précipités par le nitrate d'argent.

253. On ajoute une goutte de nitrate d'argent à une petite portion de la liqueur, séparée du précipité produit par l'acétate de baryte ; s'il ne se forme pas de précipité, on peut regarder comme certaine l'absence de tous les acides minéraux du second groupe, ainsi que celle de l'acide cyanhydrique et même de l'acide acétique si la liqueur n'est pas trop étendue. Si un précipité se manifeste, on ajoute un léger excès de nitrate d'argent au reste de la liqueur, préalablement acidifiée par l'acide nitrique, et l'on agite fortement jusqu'à ce que le précipité se soit bien déposé et que la liqueur surnageante soit parfaitement limpide ; puis on décante.

Acide sulfhydrique. — Pour reconnaître, dans une solution, l'acide sulfhydrique ou les sulfures alcalins ou alcalino-terreux, il faut avoir recours à une portion de la

liqueur primitive de réserve. On examine si, par l'addition d'acide chlorhydrique ou sulfurique dilué, cette liqueur laisse dégager un gaz, doué de l'odeur d'œufs pourris et brunissant une bande de papier imbibée d'acétate de plomb.

Les essais préliminaires au chalumeau permettent aussi de découvrir certains sulfures (191).

Lorsqu'on traite les sulfures par l'acide nitrique ou l'eau régale, on les convertit en sulfates avec dégagement de vapeurs rutilantes, et souvent avec dépôt de soufre. On examine au chalumeau la nature de ce dépôt.

254. On met le précipité produit par le nitrate d'argent en digestion avec de l'ammoniaque caustique, et, s'il laisse un résidu, on sépare celui-ci par le filtre ou par décantation.

Acide iodhydrique. — L'iodure d'argent est jaune et très peu soluble dans l'ammoniaque ; si cet iodure fait partie du précipité argentique, il restera un résidu dans le traitement par l'ammoniaque. Pour s'assurer de sa présence, on ajoute une ou deux gouttes d'eau chlorée à une petite portion de la liqueur qui n'a pas été précipitée par le nitrate d'argent, et on la mélange ensuite avec une solution d'amidon. Si elle contient un iodure, il se produira une belle couleur bleue ; cette coloration sera détruite par un excès d'eau chlorée.

Acide bromhydrique. — Le bromure d'argent est soluble dans l'ammoniaque, mais sa dissolution s'effectue plus difficilement que celle du chlorure. Dans le cas de l'acide bromhydrique, la liqueur ammoniacale, saturée par l'acide nitrique, donnera lieu à un précipité blanc,

qu'il ne faut pas confondre avec le chlorure d'argent qui se comporte d'une manière semblable. Pour mettre en évidence la présence du brome, on traite, par l'eau chlorée, une portion de la liqueur qui n'a pas été précipitée par le nitrate d'argent : si elle contient un bromure, elle se colorera en brun. Lorsque la coloration brune produite par l'eau chlorée est peu intense, il faut agiter la liqueur avec une petite quantité d'éther ; ce liquide se colorera fortement en jaune en s'emparant de tout le brome.

Acide chlorhydrique. — On sursature, par l'acide nitrique, la dissolution ammoniacale du précipité argentique ; dans le cas d'un chlorure, on obtiendra ainsi un précipité blanc caillebotté, car le chlorure d'argent est très soluble dans l'ammoniaque. Cependant il ne faut pas perdre de vue que ce précipité peut être mélangé avec du bromure et même avec une petite quantité d'iodure.

Pour démontrer la présence simultanée d'un chlorure et d'un bromure dans une dissolution, on commence par chercher le brome en faisant les essais précédents ; pour reconnaître si elle contient un chlorure, on distille ensuite une petite quantité de la substance primitive avec de l'acide sulfurique et du bichromate de potasse. Le produit de la distillation, toujours coloré en rouge, soit par du brome libre, soit par de l'oxychlorure de chrome étant sursaturé par l'ammoniaque, conservera une teinte jaune intense, seulement dans le cas de la présence d'un chlorure, car la liqueur tient alors en dissolution du chromate d'ammoniaque.

255. Parmi les acides organiques dont les sels ne char-

bonnent pas par la calcination, il y a lieu de rattacher aux acides minéraux du deuxième groupe, l'acide cyanhydrique, l'acide acétique et l'acide formique.

Acide cyanhydrique. — On traite la matière primitive par l'acide sulfurique concentré, et l'on observe s'il se dégage de l'acide cyanhydrique, reconnaissable à l'odeur d'amandes amères. Pour plus de certitude, on calcine, dans un petit tube fermé par un bout, une portion du précipité formé par le nitrate d'argent dans la solution acide de la matière, et l'on examine s'il se dégage du cyanogène, brûlant avec une flamme pourpre.

Lorsqu'une liqueur contient des cyanures alcalins et qu'on la mélange avec une solution de sulfate ferroso-ferrique, il se forme un précipité de bleu de Prusse. Cette réaction est caractéristique, mais il ne faut pas oublier qu'elle ne se produit pas avec le cyanure de mercure. Ce sel exige un examen tout spécial, car il n'est même pas précipité par le nitrate d'argent. Pour le reconnaître, il est nécessaire de le soumettre à la calcination et voir s'il se dégage du cyanogène ; on peut aussi en séparer d'abord le mercure (166).

Acide acétique. — L'acétate d'argent n'étant pas insoluble dans l'eau, le nitrate d'argent ne précipite que les dissolutions concentrées des acétates. Pour reconnaître cet acide, on chauffe la matière primitive, dans une petite cornue munie d'un récipient, avec de l'acide sulfurique dilué : l'acide acétique se dégage ainsi et se reconnaît déjà à son odeur. On met le produit distillé en digestion avec un excès de litharge, et l'on examine s'il se

produit du sous-acétate de plomb soluble, ramenant au bleu le tournesol rougi par un acide.

Dans une portion de la liqueur débarrassée de tous les corps appartenant aux trois premiers groupes des métaux, on verse du perchlorure de fer ; si elle contient de l'acide acétique, il se produira une coloration rouge foncé, et, après une ébullition prolongée, un précipité brun rougeâtre.

Les acétates sont aussi caractérisés par l'odeur suave de l'éther acétique, qu'on produit en les chauffant avec de l'alcool et de l'acide sulfurique.

Acide formique. — Le perchlorure de fer se comporte avec les formiates de la même manière qu'avec les acétates. Mais l'acide formique, obtenu par la distillation de la matière avec l'acide sulfurique dilué, ne donne point, par la digestion avec l'oxyde de plomb, un sel basique ramenant au bleu le papier rouge de tournesol.

Pour reconnaître l'acide formique en présence de l'acide acétique, on ajoute du bichlorure de mercure à la liqueur préalablement étendue, et on la porte à l'ébullition ; si elle contient un formiate, il se produira un précipité gris de mercure métallique, accompagné d'un dégagement d'acide carbonique.

TROISIÈME GROUPE.

Acides qui ne précipitent ni par l'acétate de baryte ni par le nitrate d'argent.

256. Les essais préliminaires accusent immédiatement la présence des *nitrates* et des *chlorates ;* car ces sels, jetés sur un charbon rouge, produisent une déflagration et

activent la combustion. Chauffés dans un petit tube fermé par un bout, la plupart d'entre ces sels dégagent du gaz oxygène qui enflamme une allumette présentant quelques points en ignition.

Acide nitrique. — Pour reconnaître la présence des nitrates, on chauffe une portion de la matière avec de l'acide sulfurique dans une petite cornue munie d'un récipient : si le produit distillé contient de l'acide nitrique, il décolorera facilement une solution d'indigo.

Une autre portion de la matière primitive est chauffée dans un tube fermé par un bout, avec des rognures de cuivre et de l'acide sulfurique concentré; on adapte au tube, à l'aide d'un bouchon, un autre tube recourbé qui se rend dans une éprouvette contenant une dissolution de protosulfate de fer; dans le cas d'un nitrate, il se dégagera des vapeurs nitreuses qui bruniront la solution du sel de fer.

Les nitrates qui ne sont pas mélangés avec des chlorures ou des chlorates, donnent, par la calcination, un résidu dont la dissolution aiguisée d'acide nitrique ne précipite pas les sels d'argent.

Acide chlorique. — Pour reconnaître les chlorates en présence des nitrates, on commence par précipiter les chlorures, s'il y en a, par un excès de nitrate d'argent, on décante la liqueur limpide et l'on ajoute un excès de potasse parfaitement pure, puis on filtre. On évapore à siccité la liqueur filtrée dans une petite capsule de porcelaine et l'on calcine fortement le résidu. Si la liqueur contient un chlorate, la dissolution de ce résidu donnera, par le nitrate d'argent, un précipité blanc caillebotté de chlorure.

QUATRIÈME PARTIE.

ANALYSES SPÉCIALES.

257. Nous avons réuni, dans cette partie, un certain nombre de cas spéciaux, dans lesquels la méthode générale, précédemment décrite, est à simplifier ou à modifier. On y trouvera également quelques indications sur la manière de procéder dans l'examen des matières végétales et animales.

Voici les sujets auxquels nous avons consacré des chapitres particuliers :

I. Détermination d'un sel.

II. Recherche de l'arsenic dans les cas d'empoisonnement.

III. Essai des eaux potables.

IV. Analyse des mélanges gazeux.

V. Analyse des matières végétales.

Extraction et analyse immédiate des matières végétales.

Caractères de quelques principes végétaux.

Recherche des alcalis organiques dans les cas d'empoisonnement.

Essai du sulfate de quinine.

Essai des farines et du pain.

Essai des huiles grasses.

VI. Analyse des matières animales.

Caractères des principales substances animales.

Marche de l'analyse qualitative des sécrétions animales.
Analyse qualitative de l'urine.
Analyse des calculs et des concrétions animales.
Essai des taches de sang.

I.

DÉTERMINATION D'UN SEL.

258. Lorsqu'il s'agit de déterminer la nature d'un sel simple, il est inutile d'exécuter toutes les opérations nécessitées par l'analyse d'un mélange complexe, et telles qu'elles se suivent dans la méthode générale, exposée précédemment; on arrive bien plus aisément au but à l'aide d'un petit nombre d'essais que nous allons faire connaître.

Pour plus de facilité, nous distinguerons les sels en trois catégories, suivant leur solubilité, savoir en

(*a*) Sels solubles dans l'eau;

(*b*) Sels insolubles dans l'eau, mais solubles dans les acides;

(*c*) Sels insolubles dans l'eau et les acides.

Avant de dissoudre le sel proposé, il convient de le soumettre à quelques essais au chalumeau, en en chauffant une petite quantité sur la lame de platine et dans un tube fermé par un bout, afin d'apprendre ainsi s'il est de nature organique ou minérale, s'il contient de l'eau de cristallisation, etc.

Le sel étant dissous, on fait trois parts de la solution : l'une pour la recherche de la base, l'autre pour la recherche de l'acide, la troisième pour servir de réserve.

Quand on a fini ces recherches, il faut toujours con-

firmer les résultats, en faisant sur le sel proposé les réactions indiquées dans la DEUXIÈME PARTIE.

A. SELS SOLUBLES DANS L'EAU.

Recherche de la base.

259. La recherche de la base conduit également à la détermination des acides arsénieux, arsénique et chromique, ainsi qu'à celle des acides carbonique, sulfhydrique et silicique, lorsqu'on acidifie la liqueur.

Les essais sont à faire dans l'ordre suivant :

PREMIER ESSAI. — On aiguise la liqueur de quelques gouttes d'acide chlorhydrique.

S'il ne se produit pas de précipité, on passe au deuxième essai.

S'il se produit un précipité blanc, celui-ci peut être dû à de l'argent, à du mercure au minimum ou à du plomb. Pour distinguer ces trois bases, on verse de l'ammoniaque sur le précipité :

Le précipité se dissout..... **Argent.**

Le précipité ne se dissout pas :

Il devient noir..... **Mercure (au minimum).**

Il reste blanc..... **Plomb.**

(Il est à remarquer qu'un silicate alcalin précipiterait aussi, par l'acide chlorhydrique, de la silice gélatineuse. Voyez la recherche de l'acide.)

DEUXIÈME ESSAI. — On ajoute de l'hydrogène sulfuré à la liqueur acidulée.

S'il ne se produit pas de précipité, on passe au troisième essai.

S'il se produit un précipité, celui-ci peut contenir de l'or, du platine, de l'arsenic, de l'étain, de l'antimoine du mercure (au maximum), du bismuth, du cuivre ou du cadmium. Pour trouver quel est celui d'entre ces métaux qui est contenu dans le sel proposé, on recueille le précipité et on le traite par le sulfhydrate d'ammoniaque chargé de soufre :

(a) *Le précipité se dissout dans le sulfhydrate d'ammoniaque.*

Il est *noir :*

La solution primitive du sel précipite en brun par le protosulfate de fer.....	**Or.**
La solution primitive du sel ne précipite pas en brun par le protosulfate de fer, mais elle précipite en jaune par le chlorure de potassium.....	**Platine.**

Il est *brun :*

La solution primitive du sel précipite en blanc par le bichlorure de mercure.....	**Étain (au minimum).**

Il est *jaune :*

Il se dissout dans l'acide chlorhydrique, et laisse un précipité fixe par la calcination sur un fragment de porcelaine.....	**Étain (au maximum).**
Il est presque insoluble dans l'acide chlorhydrique; il se dissout aisément dans l'ammoniaque, et se volatilise entièrement par la calcination sur un fragment de porcelaine.....	**Arsenic.**

Il est *orangé :*

Il se dissout dans l'acide chlorhydrique.....	**Antimoine.**

(b) *Le précipité ne se dissout pas dans le sulfhydrate d'ammoniaque.*

Il est *noir* ou *brun :*

Il ne se dissout pas dans l'acide nitrique concentré et bouillant, mais il se dissout aisément dans l'eau régale..... **Mercure** (au maximum).

Il se dissout aisément dans l'acide nitrique concentré et bouillant; la dissolution précipite en blanc par un excès d'ammoniaque..... **Bismuth.**

Il se dissout aisément dans l'acide nitrique concentré et bouillant; un excès d'ammoniaque rend la liqueur d'un beau bleu..... **Cuivre.**

Il est *jaune*..... **Cadmium.**

Troisième essai. — On neutralise la liqueur par de l'ammoniaque, et l'on y ajoute du sulfhydrate d'ammoniaque.

S'il ne se produit pas de précipité, on passe au quatrième essai.

S'il se produit un précipité, la base du sel proposé peut être du fer, du nickel, du cobalt, du manganèse, du zinc, de l'alumine ou du chrome. Suivant que le précipité est ou n'est pas noir, on procède de la manière suivante :

(a) *Le précipité est noir.* On le traite par l'acide chlorhydrique dilué.

Il se dissout aisément :

La dissolution donne un beau précipité bleu avec le ferricyanure de potassium rouge..... **Fer.**

Il ne se dissout pas :

Au chalumeau, une parcelle du précipité donne, avec le borax, un verre transparent coloré en beau bleu..... **Cobalt.**

Au chalumeau, une parcelle du précipité donne,

avec le borax, un verre jaune à chaud, et presque incolore à froid..... **Nickel.**

(b) *Le précipité n'est pas noir.* On examine le verre que la substance primitive donne au chalumeau avec le borax.

Le verre est coloré :

En violet ; une parcelle du sel étant chauffée sur la lame de platine avec du carbonate de soude donne une masse verte..... **Manganèse.**

En vert-émeraude ; le précipité produit par le sulfhydrate d'ammoniaque étant chauffé avec de la potasse caustique et du peroxyde de plomb puce, donne une liqueur jaune, qui précipite en jaune par la sursaturation avec l'acide acétique..... **Chrome.**

Le verre n'est pas coloré :

Le précipité formé par le carbonate de soude dans la liqueur primitive donne une masse bleue avec le nitrate de cobalt au chalumeau ; la liqueur primitive étant sursaturée par la potasse ne précipite pas par l'hydrogène sulfuré..... **Alumine.**

Le précipité produit dans la liqueur primitive par le carbonate de soude donne une masse verte avec le nitrate de cobalt au chalumeau ; la liqueur primitive étant sursaturée par l'hydrogène sulfuré donne un précipité blanc..... **Zinc.**

Quatrième essai. — On ajoute à la liqueur du chlorhydrate d'ammoniaque, puis du carbonate d'ammoniaque.

S'il ne se produit pas de précipité, on passe au cinquième essai.

S'il se produit un précipité, celui-ci peut être de la baryte, de la strontiane ou de la chaux. Pour distinguer ces bases, on ajoute à la liqueur primitive une solution de gypse ; celle-ci précipite ou ne précipite pas.

Elle précipite :

Le précipité se produit immédiatement ; la liqueur primitive précipite par l'acide fluosilicique..... **Baryte.**

Le précipité n'apparaît qu'au bout de quelque temps ; la liqueur primitive n'est pas précipitée par l'acide fluosilicique..... **Strontiane.**

Elle ne précipite pas :

La liqueur primitive précipite en blanc par l'oxalate d'ammoniaque..... **Chaux.**

Cinquième essai. — On ajoute à la liqueur du phosphate de soude, et l'on agite vivement avec une baguette de verre. Suivant qu'il se forme ou non un précipité, le sel proposé contient de la magnésie ou un alcali.

Il se forme un précipité :

Le précipité est blanc et cristallin..... **Magnésie.**

Il ne se forme pas de précipité :

La liqueur primitive donne un précipité jaune avec le bichlorure de platine, et ne dégage pas d'ammoniaque quand on la chauffe avec de la chaux. **Potasse.**

La liqueur primitive donne un précipité jaune avec le bichlorure de platine, et dégage de l'ammoniaque quand on la chauffe avec la chaux..... **Ammoniaque.**

La liqueur primitive ne donne pas de précipité avec le bichlorure de platine. Le sel proposé colore en jaune la flamme extérieure du chalumeau..... **Soude.**

Recherche de l'acide.

260. On sait par les essais préliminaires si le sel contient un acide minéral ou un acide organique ; dans ce dernier cas, il charbonne par la calcination dans un tube fermé ou sur la lame de platine. Il faut se rappeler aussi

que, si le sel est un arsénite, un arséniate ou un chromate, on a dû trouver l'arsenic et le chrome dans la recherche de la base.

261. **Acides minéraux.** — Nous comprenons dans ce nombre les acides cyanhydrique, formique, acétique, oxalique dont la plupart des sels ne charbonnent pas par la calcination.

La découverte de la base indique déjà quels sont les acides qui peuvent former avec elle des sels solubles dans l'eau.

PREMIER ESSAI. — Lorsque, dans la recherche de la base, l'addition de l'acide chlorhydrique à la liqueur ne détermine pas une effervescence, et ne donne pas de précipité gélatineux, et que d'ailleurs, on n'a trouvé ni arsenic ni chrome, on passe au deuxième essai.

Lorsque l'addition de l'acide produit une effervescence ou la formation d'un précipité gélatineux, le sel proposé peut être un carbonate, un sulfure ou un silicate à base d'alcali.

Il y a effervescence :

Le gaz dégagé est sans odeur, et trouble l'eau de chaux.....	**Acide carbonique.**
Le gaz dégagé répand l'odeur des œufs pourris, et noircit le papier imbibé d'acétate de plomb....	**Acide sulfhydrique.**

Il se forme un précipité gélatineux :

Le précipité traité au chalumeau par le sel de phosphore ne se dissout pas, mais nage dans la perle.	**Acide silicique.**

Lorsque, dans la recherche de la base, on a trouvé de

l'arsenic, on en détermine le degré d'oxydation, en versant dans la solution primitive une goutte de nitrate d'argent ammoniacal.

Le précipité est :

Jaune.....	**Acide arsénieux.**
Rouge-brique.....	**Acide arsénique.**

On contrôle le résultat par du sulfate de cuivre. Si l'on a trouvé du chrome dans la recherche de la base, la couleur de la solution primitive indique si ce métal y est à l'état d'oxyde de chrome ou d'acide chromique. La solution des sels à base d'oxyde de chrome est verte ou violette ; celle des chromates est rouge ou jaune.

La liqueur jaune ou rouge :

Donne avec le nitrate d'argent un précipité rouge foncé avec l'acétate de plomb ; chauffée avec de l'acide chlorhydrique et de l'alcool, elle devient verte......	**Acide chromique.**

Deuxième essai. — A une portion de la liqueur on ajoute du chlorure de baryum ; puis, si elle reste limpide et présente une réaction acide, un léger excès d'ammoniaque.

Si la liqueur reste limpide, on passe au troisième essai.

S'il se forme un précipité, celui-ci peut être dû à un sulfate, à un phosphate ou à un oxalate. On ajoute, à une partie du précipité, un léger excès d'acide chlorhydrique.

Le précipité se dissout dans l'acide chlorhydrique :

Le précipité se dissout aussi dans l'acide acétique ;

la liqueur primitive, mélangée avec du chlorhydrate d'ammoniaque et du sulfate de magnésie donne, par l'agitation, un précipité blanc et cristallin ..... **Acide phosphorique.**

Le précipité ne se dissout pas dans l'acide acétique; le sel primitif, chauffé avec de l'acide sulfurique concentré, dégage un mélange d'oxyde de carbone et d'acide carbonique..... **Acide oxalique.**

Le précipité est insoluble dans l'acide chlorhydrique..... **Acide sulfurique.**

Troisième essai. — On aiguise une autre portion de la liqueur avec de l'acide nitrique, et l'on y ajoute du nitrate d'argent.

S'il ne se forme pas de précipité, on passe au quatrième essai.

S'il se forme un précipité, celui-ci peut être un chlorure, un bromure, un iodure ou un cyanure. On ajoute au précipité un excès d'ammoniaque.

Le précipité se dissout dans l'ammoniaque:

La liqueur primitive donne, avec le sulfate ferroso-ferrique, un précipité de bleu de Prusse..... **Acide cyanhydrique.**

La liqueur primitive ne précipite pas en bleu par le sulfate ferroso-ferrique, et reste incolore avec l'eau chlorée..... **Acide chlorhydrique.**

La liqueur primitive ne précipite pas en bleu par le sulfate ferroso-ferrique, et se colore en jaune ou en brun par l'eau chlorée..... **Acide bromhydrique.**

Le précipité ne se dissout pas dans l'ammoniaque :

La liqueur primitive, additionnée d'une goutte d'eau chlorée, donne avec l'empois d'amidon une coloration bleue..... Acide iodhydrique.

Lorsque la solution ne précipite pas par le nitrate d'argent, il ne faut conclure à l'absence d'un cyanure, qu'autant que dans la recherche de la base on n'a pas trouvé de mercure.

QUATRIÈME ESSAI. — On ajoute de l'acide sulfurique et de l'alcool à une petite quantité du sel ou du résidu provenant de l'évaporation de la liqueur primitive ; on chauffe légèrement, on enflamme l'alcool et l'on agite le mélange.

La flamme se colore en vert ; quelques gouttes d'acide chlorhydrique étant ajoutées à la liqueur, celle-ci brunit le papier de curcuma..... Acide borique (1).

CINQUIÈME ESSAI. — On examine si le sel sec projeté sur des charbons rouges produit une déflagration.

S'il ne se produit pas de déflagration, on passe au sixième essai.

S'il se produit une déflagration, elle peut être due à un nitrate ou à un chlorate. Si la base trouvée est un alcali, on calcine le sel primitif, et l'on ajoute du nitrate d'ar-

(1) Lorsque la détermination se réduit à l'acide phosphorique, à l'acide oxalique et à l'acide borique, on ajoute du nitrate d'argent à la solution neutre ; le précipité est :

jaune, et soluble dans l'acide acétique . . . . . *Ac. phosphorique.*
bleu, insoluble dans l'eau et l'acide acétique. . . . *Ac. oxalique.*
blanc, soluble dans beaucoup d'eau . . . . . *Ac. borique.*

gent à la solution du résidu ; si la base du sel n'est pas un alcali, on précipite la solution du sel par du carbonate de potasse, on filtre, on évapore à siccité la liqueur filtrée, on calcine le résidu, et après avoir sursaturé celui-ci par l'acide nitrique, on y ajoute alors le nitrate d'argent.

Le nitrate d'argent :

Donne un précipité caillebotté de chlorure d'argent.	**Acide chlorique.**
Ne donne pas de précipité de chlorure d'argent ; le sel sec, chauffé avec du cuivre et de l'acide sulfurique, dégage du bioxyde d'azote, qui brunit la solution du protosulfate de fer.....	**Acide nitrique.**

Sixième essai. — On fait bouillir la solution du sel avec du perchlorure de fer.

Il se précipite du sesquioxyde de fer brun :

Le sel chauffé avec de l'acide sulfurique dégage de l'acide acétique ; le produit de la distillation, mis en digestion avec de l'oxyde de plomb, donne un sous-sel soluble qui bleuit le tournesol ; la solution du sel ne réduit pas à chaud la solution du bichlorure de mercure.....	**Acide acétique.**
La solution du sel, chauffée avec le bichlorure de mercure, précipite du protochlorure ou du mercure métallique.....	**Acide formique.**

262. **Acides organiques.** — Tous les sels de ces acides se charbonnent par la calcination.

On ajoute du chlorure de calcium à une portion de la liqueur rendue alcaline par l'ammoniaque.

S'il ne se produit pas de précipité, ni immédiatement,

ni après quelque temps, ni par l'ébullition de la liqueur et l'addition de l'alcool, le sel peut être un benzoate.

On ajoute du perchlorure de fer à la solution du sel, au besoin exactement neutralisée par l'ammoniaque.

Il se produit un précipité brun volumineux ; la solution concentrée du sel donne, par l'acide chlorhydrique, un précipité blanc cristallin, qui peut être sublimé en paillettes.....	Acide benzoïque.

S'il se produit un précipité par le chlorure de calcium, le sel peut être un tartrate, un citrate ou un malate.

Le précipité :

Se produit immédiatement; il se dissout à froid dans la potasse, la solution potassique donne un précipité par l'ébullition, mais ce précipité se redissout par le refroidissement. L'eau de chaux produit dans la solution du sel un précipité blanc qui se dissout dans le chlorhydrate d'ammoniaque.....	Acide tartrique.
Ne se produit pas à froid, mais il se forme par l'ébullition de la liqueur.....	Acide citrique.
Ne se fait ni à froid ni par l'ébullition, mais il se produit par l'addition de l'alcool.....	Acide malique.

B. Sels insolubles dans l'eau, mais solubles dans les acides.

263. Le sel étant dissous dans un acide (chlorhydrique, nitrique ou eau régale), on étend d'eau la dissolution, et l'on procède ensuite à l'analyse en suivant la même marche que pour les combinaisons solubles dans l'eau. Il

faut seulement tenir compte de l'acide dont on a fait usage ; si l'on a employé de l'acide chlorhydrique, il est évident que la combinaison n'est pas un sel d'argent, de plomb ou de mercure au minimum.

Recherche de la base.

264. Il n'y a rien de particulier à dire quant aux bases appartenant aux deux premiers groupes et que l'hydrogène sulfuré précipite à l'état de sulfures de leur solution acidulée. Mais si la base fait partie du troisième groupe, et que le sulfhydrate d'ammoniaque donne un précipité blanc, il faut, avant de chercher à la déterminer par la méthode indiquée précédemment pour les sels solubles dans l'eau, s'assurer si l'on n'a pas affaire à un phosphate ou oxalate de chaux, de strontiane ou de baryte, ou à un fluorure.

Premier essai. — On traite, par l'acide sulfurique, une portion du précipité produit par le sulfhydrate d'ammoniaque. Le mélange est placé dans un creuset de platine recouvert d'une plaque de verre enduite de cire dans presque toute sa surface ; on chauffe légèrement :

Si le verre est corrodé dans les parties qui ne sont pas préservées par la cire, la combinaison est un **Fluorure.**

Pour déterminer la base, on ajoute au résidu qui se trouve dans le creuset de platine, un excès d'une solution de carbonate de potasse, on fait bouillir le tout pendant quelque temps, puis on filtre. On lave le résidu de manière à le débarrasser de toute trace de carbonate alcalin, puis on l'arrose avec de l'acide chlorhydrique dilué

et l'on recueille à part la liqueur filtrée. Elle sert à déterminer le métal alcalino-terreux, combiné avec le fluor; on suivra, pour cette recherche, la marche indiquée dans le *Quatrième essai* (259).

Deuxième essai. — S'il résulte de l'essai précédent que la substance proposée n'est pas un fluorure, on ajoute un peu d'acide tartrique à une portion de la solution acide primitive, puis un excès d'ammoniaque.

S'il se forme un précipité qui persiste, le sel proposé est un phosphate ou un oxalate alcalino-terreux, et l'on passe au troisième essai.

S'il ne se forme pas de précipité persistant, on a affaire à une combinaison d'alumine ou de zinc. On opère alors de la manière suivante : dans une nouvelle portion de la liqueur primitive acidulée, on verse de la potasse caustique en excès, jusqu'à ce qu'elle soit limpide, on en fait alors deux parts; on traite l'une par le chlorhydrate d'ammoniaque, l'autre par l'hydrogène sulfuré :

La liqueur précipite par un excès de chlorhydrate d'ammoniaque.....	Alumine.
La liqueur ne précipite pas par l'addition du chlorhydrate d'ammoniaque, mais elle précipite par l'hydrogène sulfuré.....	Zinc.

Pour reconnaître si l'alumine et l'oxyde de zinc étaient combinés à l'acide phosphorique, on ajoute du sulfate de magnésie à la liqueur primitive préalablement mélangée avec de l'acide tartrique et un excès d'ammoniaque : dans le cas de l'acide phosphorique, il se forme, par l'agitation, un précipité blanc cristallin de phosphate ammoniaco magnésien.

Troisième essai. — Pour déterminer si le sel est un phosphate ou un oxalate alcalino-terreux, on mélange la liqueur primitive avec un excès d'acétate de soude, et l'on ajoute du chlorure de calcium à une portion du mélange ; s'il se forme un précipité, on y verse de l'acide acétique.

Il se forme un précipité qui persiste :

Le résidu provenant de la calcination du sel se dissout avec effervescence dans l'acide chlorhydrique. **Oxalate.**

Il ne se forme pas de précipité, ou le précipité ne persiste pas :

L'addition d'une goutte de perchlorure de fer à une autre portion de la liqueur primitive, mélangée avec un excès d'acétate de soude, produit un précipité floconneux d'un blanc jaunâtre..... **Phosphate.**

Dans le cas d'un *oxalate*, on détermine la base en opérant sur la solution chlorhydrique du sel préalablement calciné, d'après la marche indiquée au quatrième essai (259). Si l'on a affaire à un phosphate, on ajoute un excès de perchlorure de fer à la liqueur primitive, et l'on précipite le tout par l'ammoniaque ; on cherche la base dans la liqueur filtrée comme s'il s'agissait d'un sel soluble dans l'eau.

Recherche de l'acide.

265. La détermination de l'acide d'un sel insoluble dans l'eau dont on a déjà trouvé la base, ne présente pas de difficulté.

Les acides *carbonique*, *arsénieux*, *arsénique*, *chromique*

ou *silicique*, ont été reconnus dans la recherche de la base.

Les nitrates et les chlorates neutres étant tous solubles dans l'eau, l'*acide chlorique* et l'*acide nitrique* ne se rencontrent pas, en général, dans un sel insoluble dans ce liquide; cependant il existe quelques nitrates (et chlorates) basiques, qui ne se dissolvent que dans les acides, entre autres le sous-nitrate de bismuth; on reconnaît aisément ces nitrates basiques en ce qu'ils dégagent par la calcination des vapeurs rutilantes.

Lorsque le sel proposé ne renferme aucun des acides que nous venons de mentionner, on le soumet aux essais suivants :

PREMIER ESSAI. — On fait bouillir une petite quantité de sel avec de l'acide nitrique concentré :

S'il se dégage du bioxyde d'azote devenant rutilant à l'air, il faut étendre de beaucoup d'eau la solution nitrique, et ajouter du chlorure de baryum : un précipité blanc de sulfate de baryte indique la présence d'un.....	**Sulfure.**
Si les vapeurs sont violettes et qu'elles colorent en bleu foncé de l'eau mélangée avec de l'empois d'amidon, on a un.....	**Iodure.**
S'il ne se dégage pas de vapeurs colorées, on filtre la solution nitrique et l'on y ajoute du nitrate d'argent, après l'avoir étendue d'eau : un précipité blanc caillebotté accuse la présence d'un...	**Chlorure.**

DEUXIÈME ESSAI. — On dissout une petite quantité du sel dans l'acide chlorhydrique ; à la liqueur étendue d'eau et filtrée, on ajoute du chlorure de baryum :

Un précipité blanc qui ne disparaît pas dans une grande quantité d'eau indique un..... Sulfate.

Troisième essai. — A une petite quantité du sel on ajoute de l'acide sulfurique et de l'alcool, on chauffe modérément, puis on enflamme l'alcool et l'on agite :

Une flamme colorée en vert indique l'acide borique. Borate. (Vérifier avec le papier de curcuma).

Quatrième essai. — Dans le cas où les essais précédents ne donnent aucun résultat, il ne reste plus qu'à chercher l'*acide phosphorique* et l'*acide oxalique*. Si le corps proposé est un sel de baryte, de strontiane, de chaux, de magnésie, d'alumine ou de zinc, ces acides ont déjà été déterminés précédemment avec la base ; on n'a donc à s'occuper de leur recherche qu'autant que la base déjà trouvée renferme un autre métal des trois premiers groupes ; dans ce cas on se sert de la liqueur débarrassée du métal, par l'hydrogène sulfuré ou le sulfhydrate d'ammoniaque, pour la traiter suivant le procédé qu'on emploie pour découvrir l'acide phosphorique ou l'acide oxalique dans un sel soluble dans l'eau (261, *Deuxième essai*).

Si l'on ne trouve aucun acide, le corps proposé ne peut être qu'un *oxyde*.

Lorsque l'essai préliminaire démontre la présence d'un acide organique, on traite le sel par un excès de potasse caustique, et l'on sépare par le filtre l'oxyde métallique mis en liberté. On a ainsi une liqueur contenant l'acide à déterminer en combinaison avec la potasse, et sur laquelle on opère comme sur la solution d'un sel soluble dans l'eau.

C. Sels insolubles dans l'eau et dans les acides.

266. Le nombre des sels insolubles, à la fois dans l'eau et dans les acides, est très limité ; aussi n'a-t-on à prendre en considération que les composés suivants :

Sulfate de baryte,	Chlorure d'argent,
Sulfate de strontiane,	Bromure d'argent,
Sulfate de chaux,	Iodure d'argent,
Sulfate de plomb,	Chlorure de plomb,
Fluorure de calcium,	Silice.
Fluosilicate de baryte,	

Parmi ces corps, le sulfate de chaux et le chlorure de plomb se dissolvent dans l'eau en petite quantité, et le sulfate de plomb est un peu soluble dans l'acide chlorhydrique. Cependant, la solubilité de ces trois corps est assez faible pour qu'il soit avantageux de les traiter comme des sels tout à fait insolubles.

Dans le cas qui nous occupe, on détermine à la fois l'acide et la base.

On commence par humecter une certaine quantité du sel proposé avec une goutte de sulfhydrate d'ammoniaque :

A. Il devient *noir*.	*B.* Il reste *blanc*.
Sulfate de plomb,	Sulfate de baryte,
Chlorure de plomb,	Sulfate de strontiane,
Chlorure d'argent,	Sulfate de chaux,
Bromure d'argent,	Silice,
Iodure d'argent.	Fluorure de calcium,
	Fluosilicate de baryte.

A. *Le sel noircit par le sulfhydrate d'ammoniaque.* — On en met une quantité plus considérable en digestion à une

douce chaleur, avec du sulfhydrate d'ammoniaque; le métal est ainsi transformé en sulfure et l'acide passe dans la solution. On étend d'eau, on filtre et l'on examine à part le résidu et la solution.

Résidu. — On dissout dans l'acide nitrique le résidu lavé, on étend la dissolution de beaucoup d'eau, et l'on y cherche le *plomb* par l'acide sulfurique, l'*argent* par l'acide chlorhydrique et l'ammoniaque.

Solution. — On ajoute un excès d'acide chlorhydrique à une portion de la solution, et l'on fait bouillir pour chasser l'hydrogène sulfuré; on étend d'eau, et l'on cherche l'*acide sulfurique* par le chlorure de baryum; à une autre portion, on ajoute de l'acide nitrique pur, on chasse l'hydrogène sulfuré par l'ébullition, et l'on cherche par le nitrate d'argent l'*acide chlorhydrique*, l'*acide bromhydrique* et l'*acide iodhydrique*. On distingue ces trois acides par les procédés indiqués pour les sels solubles dans l'eau.

B. *Le sel ne noircit pas par le sulfhydrate d'ammoniaque.* —On fond une petite quantité du composé, réduit en poudre fine, avec quatre fois son poids d'un mélange de carbonate de soude et de potasse, et l'on fond le tout dans un petit creuset de platine sur la lampe à double courant d'air. On laisse refroidir la masse fondue, puis on la fait bouillir avec de l'eau.

Tout se dissout. — On sursature la solution par l'acide chlorhydrique, et l'on évapore à siccité. Un résidu blanc insoluble dans l'acide chlorhydrique dilué indique la *silice*.

Il reste un résidu blanc. — Dans ce cas, le corps proposé est un sulfate alcalino-terreux, du fluorure de calcium ou du fluosilicate de baryte. On filtre, on lave avec soin le résidu de carbonate insoluble, puis on le dissout dans une petite quantité d'acide chlorhydrique dilué, et l'on détermine, par les essais indiqués précédemment pour les sels solubles dans l'eau, si la solution contient de la *baryte*, de la *strontiane* ou de la *chaux*.

Dans la liqueur séparée par le filtre du carbonate insoluble, on cherche l'*acide sulfurique* au moyen du chlorure de baryum.

Si l'on ne découvre pas cet acide, il faut chercher l'*acide fluorhydrique* et l'*acide fluosilicique* en chauffant le sel proposé avec de l'acide sulfurique concentré : l'acide fluorhydrique se reconnaîtra à l'action corrosive qu'il exerce sur le verre; l'acide fluosilicique, à la formation de silice gélatineuse qu'on observera en dirigeant dans l'eau les vapeurs dégagées par l'acide sulfurique concentré.

II.

RECHERCHE DE L'ARSENIC DANS LES CAS D'EMPOISONNEMENT.

267. Au point de vue chimique, l'arsenic libre ou combiné est facile à reconnaître. Sa volatilité, l'odeur alliacée qu'il répand au contact des charbons ardents, permettent de le distinguer aisément des corps avec lesquels il présente le plus d'analogie. Les réactions que nous avons décrites, suffisent, dans la plupart des cas, pour en démontrer la présence dans une dissolution.

Il n'en est plus ainsi lorsque l'arsenic est incorporé aux tissus de l'organisme, ou mélangé avec des matières organiques qui en masquent les propriétés. Le monstrueux abus dont il est souvent l'objet, donne un intérêt particulier aux procédés qu'on met en usage pour en accuser les moindres traces.

Dans toute expertise, on doit chercher d'abord s'il existe du poison en nature dans les matières incriminées. Lorsqu'on rencontre, soit dans les matières vomies, soit dans l'estomac ou les intestins, de petites masses blan-

châtres qu'on soupçonne être de l'acide arsénieux, on les met de côté pour les soumettre aux essais indiqués plus bas. Dans le cas contraire, on triture ces matières, on les délaie dans l'eau froide, puis on décante après que les parties les plus lourdes se sont déposées; on retire de ce dépôt, par des moyens mécaniques, toutes les parties suspectes.

Pour reconnaître si celles-ci se composent d'acide arsénieux, on en introduit une parcelle au fond d'un petit tube étiré en pointe (fig. 25), et l'on place par-dessus une petite esquille de charbon. A l'aide d'une lampe à alcool, on chauffe au rouge d'abord la partie occupée par le charbon *b*, puis celle qui contient la matière suspecte *a* : la pointe effilée s'affaissera alors dans la flamme, l'acide arsénieux volatilisé, passant en vapeur sur le charbon incandescent, sera réduit, et l'on verra se déposer, dans la partie froide du tube *c*, un anneau d'arsenic, sous la forme d'un miroir métallique brun noir, très brillant. Mais, pour que la preuve soit entière, cet anneau a encore besoin d'être soumis à quelques essais que nous indiquerons plus loin (270).

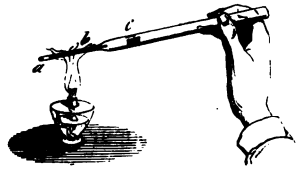


Fig. 25.

La recherche de l'arsenic absorbé et répandu au sein des tissus, exige d'autres manipulations préparatoires. Les propriétés chimiques de l'agent toxique sont alors entièrement dissimulées par les substances organiques auxquelles il est incorporé, et aucun réactif n'en peut

directement accuser la présence. Il faut donc nécessairement détruire ces substances, pour en débarrasser l'arsenic et lui rendre ses caractères distinctifs. Divers procédés permettent d'atteindre ce but; celui qui est le plus généralement suivi, consiste dans l'emploi de l'acide sulfurique.

268. *Carbonisation des matières organiques par l'acide sulfurique.* — Le foie, la rate, les intestins, ainsi que le sang, étant les parties qui renferment ordinairement l'arsenic en plus forte proportion, c'est sur elles qu'il faut opérer de préférence. Ces parties sont introduites dans une cornue spacieuse et mélangées avec une quantité d'acide sulfurique chimiquement pur, égale au sixième de leur poids. Par l'action de la chaleur, elles sont désagrégées et dissoutes; on chauffe jusqu'à complète évaporation du liquide. Le résidu charbonneux est ensuite recueilli avec soin et mélangé avec une quantité d'acide nitrique pur, égale au poids de l'acide sulfurique employé; on fait bouillir, et l'on évapore la totalité de l'acide à une douce chaleur. Le nouveau résidu est alors repris par l'eau pure et bouillante, qui dissout facilement l'acide arsénique produit par l'action de l'acide nitrique sur l'arsenic métallique; finalement, à l'aide d'un filtre on sépare de la liqueur les parties solides. On retire l'arsenic de cette dernière à l'aide du procédé de Marsh. Celui-ci est fondé sur la propriété que possède l'hydrogène naissant, de réduire les acides arsénieux et arsénique, et de former du gaz hydrogène arsénié, qui est facilement décomposé par la chaleur en hydrogène et en arsenic métallique.

269. *Appareil de Marsh.* — Il se compose d'un flacon à col droit *a* (fig. 26), à large ouverture, fermé par un bou-

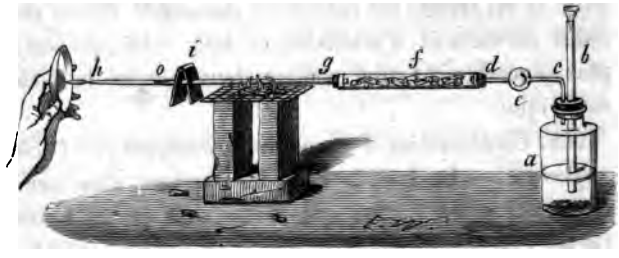


Fig. 26.

chon percé de deux trous. Dans le premier trou s'engage un tube droit *b*, d'un centimètre de diamètre; dans l'autre est fixé un tube *cd*, de petit diamètre, courbé à angle droit, et communiquant avec un tube *f* plus large, contenant de l'amiante ou du coton. Ces substances sont destinées à retenir le sulfate de zinc qui pourrait être entraîné par le courant de gaz. A l'extrémité du tube *f* se trouve fixé un tube étroit *gh*, de verre peu fusible, enveloppé d'une feuille de clinquant sur une longueur d'environ un décimètre. Le flacon doit être assez grand pour que la liqueur occupe seulement les quatre cinquièmes de sa capacité.

L'appareil étant ainsi disposé, on introduit d'abord dans le flacon quelques lames de zinc bien pur; on ajoute de l'eau, puis une petite quantité d'acide sulfurique également pur, et quand tout l'air a été expulsé par le courant d'hydrogène produit, on chauffe au rouge la partie du tube recouverte de clinquant, et l'on enflamme le gaz hydrogène.

Cette opération préliminaire a pour but de mettre en évidence la pureté des réactifs employés : aucun dépôt ne doit s'être produit, au bout d'une demi-heure, ni dans le tube, ni sur la soucoupe de porcelaine exposée à la flamme de l'hydrogène. — Alors on introduit avec précaution la liqueur suspecte dans l'appareil, par le tube *b*. Si elle contient de l'arsenic, un dépôt métallique, brun noir et brillant apparaît presque aussitôt soit en *o* dans le tube, soit sur la soucoupe. — Pour éviter que le tube ne s'échauffe à une distance trop grande de la partie soumise à l'action directe du feu, on a soin de placer en *i* un petit écran métallique.

270. *Examen des taches et de l'anneau métallique.* — L'apparition des taches miroitantes est loin d'être une preuve absolue de l'existence de l'arsenic. D'autres corps, notamment l'antimoine, fournissent, dans des circonstances semblables, des dépôts qui ont une très grande analogie avec les taches arsenicales ; il faut donc les examiner avec soin et les soumettre à une série d'épreuves, afin de constater qu'elles possèdent bien tous les caractères de l'arsenic.

(a) *Couleur.* Les taches arsenicales paraissent *brunes*, surtout sur les bords ; les taches d'antimoine, au contraire, sont noires. Cette différence devient insensible pour des taches d'antimoine très faibles.

(b) *Volatilité.* L'arsenic est très volatil ; l'antimoine l'est beaucoup moins. L'anneau métallique étant chauffé dans un courant d'hydrogène ou de gaz carbonique, on doit pouvoir le déplacer facilement d'un endroit

du tube à l'autre, s'il est formé d'arsenic. Ce déplacement est, au contraire, très difficile pour l'antimoine.

(c) *Oxydation par le grillage.* Si l'on chauffe l'anneau dans le tube ouvert par les deux bouts, en l'inclinant de manière à y déterminer un courant d'air, il s'oxyde rapidement, en développant, dans le cas de l'arsenic, une odeur alliacée très sensible. L'antimoine s'oxyde en répandant des vapeurs blanches entièrement inodores. L'acide arsénieux ainsi formé doit se déposer à une petite distance de la partie chauffée du tube, sous la forme d'un enduit blanc cristallin ; on doit pouvoir le volatiliser d'une partie du tube à l'autre sans le faire passer par l'état de fusion. Le sublimé d'acide arsénieux, opéré très lentement, est formé de cristaux octaédriques, dont on doit pouvoir *apprécier* la forme à la loupe.

(d) *Oxydation par l'acide nitrique.* L'anneau et les taches d'arsenic se dissolvent immédiatement et sans résidu, dans quelques gouttes d'acide nitrique ; la dissolution évaporée au bain-marie, et reprise par l'eau, doit donner avec le *nitrate d'argent* un précipité *rouge brun* d'arséniate d'argent. — Si l'on traite de la même manière des taches d'antimoine, l'acide nitrique laissera un résidu blanc, et la liqueur ne donnera pas de précipité par le nitrate d'argent.

(e) *Caractères des sulfures.* Si l'on évapore sur les taches quelques gouttes de sulfhydrate d'ammoniaque, les métaux sont complétement sulfurés, et apparaissent avec la couleur propre de leurs sulfures, qui est *jaune* pour l'arsenic et *rouge orangé* pour l'antimoine. Sous l'influence

d'une très douce chaleur, le sulfure d'antimoine disparaît en présence d'une goutte d'acide chlorhydrique, tandis que le sulfure d'arsenic reste inaltéré.

(f) *Action de l'hypochlorite de soude.* Une tache arsenicale, mise en contact avec une dissolution d'hypochlorite de soude (obtenue en faisant passer un courant de chlore dans du carbonate de soude), disparaît instantanément; la tache d'antimoine reste inaltérée en présence de ce réactif. Ce caractère est fondamental.

L'expert, pénétré de la responsabilité qui pèse sur lui, doit bien se rappeler que l'appareil de Marsh a uniquement pour but d'isoler l'arsenic, mais qu'il ne donne par lui-même aucune indication précise sur la nature des taches recueillies. Les essais que nous venons d'indiquer doivent donc toujours être exécutés avec un soin minutieux, car ils peuvent seuls mettre l'opérateur à l'abri de toute erreur.

III.

ESSAI DES EAUX POTABLES.

271. Une eau est potable [1], lorsqu'elle est bien aérée, qu'elle ne contient qu'une très petite quantité de sels terreux et alcalins, et qu'elle ne renferme pas en dissolution des matières organiques en quantité sensible.

Les eaux naturelles contiennent toujours en dissolution une certaine quantité d'*air* qu'on peut mettre en

[1] Nous exposerons, dans le volume consacré à l'analyse quantitative, les méthodes à l'aide desquelles on détermine la composition des eaux minérales et des eaux potables.

évidence en les faisant bouillir dans un matras A (fig. 27), au col duquel se trouve fixé un tube recourbé *ab* conduisant le gaz dans une éprouvette C renversée sur le mercure.

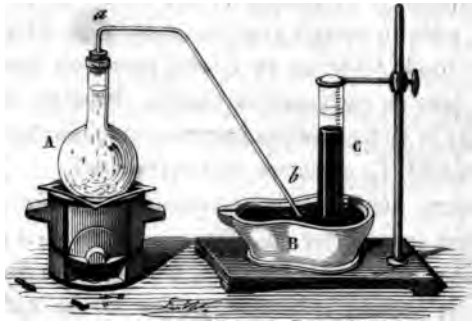


Fig. 27.

Le matras doit être entièrement rempli d'eau, et l'extrémité du tube, traversant le bouchon, doit affleurer la surface inférieure de celui-ci, de manière qu'en l'engageant dans le col du matras, on force l'eau à expulser tout l'air et à remplir le tube. Dès la première impression de la chaleur, on voit se développer des bulles de gaz se rendant ensuite dans l'éprouvette; ce dégagement gazeux s'arrête après quelques minutes d'ébullition. Après le refroidissement, on mesure le gaz avec les précautions usitées.

Les bonnes eaux, dites *légères*, donnent ainsi, par litre, de 28 à 30 centimètres cubes d'air, renfermant plus d'oxygène que l'air ambiant, ainsi qu'une quantité d'acide carbonique très faible. Les eaux *crues* ou *lourdes* dégagent, par l'ébullition, un volume d'air moins consi-

dérable, et cet air renferme généralement moins d'oxygène et plus d'acide carbonique que l'air ordinaire (1).

Les eaux potables contiennent toujours une très petite quantité de *bicarbonate de chaux*. On s'assure de la présence de ce sel en ajoutant à l'eau une goutte d'une teinture alcoolique de bois de Campêche; il se produira ainsi, peu à peu, une coloration violette, due à la combinaison de la matière colorante (hématine) avec la chaux; cette coloration paraîtra immédiatement, si l'eau renferme beaucoup de sel calcaire. L'eau de pluie et l'eau distillée ne la donnent pas.

La quantité de bicarbonate de chaux, contenue dans une eau potable, doit toujours être assez faible pour que cette eau reste limpide par l'ébullition : les eaux de mauvaise qualité, trop chargées de sel calcaire, se troublent toujours par l'ébullition, et déposent du carbonate de chaux neutre en quantité plus ou moins considérable.

Les eaux légères, bonnes comme boisson, contiennent aussi, en très petite quantité, des *chlorures* et des *sulfates* à base de *chaux*, de *soude* (ou de potasse), ou de *magnésie*. Elles se troublent par l'addition d'une goutte de nitrate d'argent ou de chlorure de baryum. Si les sels terreux renfermés dans l'eau s'y trouvent en proportion normale, elle dissoudra bien le savon. Lorsque l'addition, à l'eau, de quelques gouttes d'une solution de savon blanc dans l'esprit-de-vin, produit immédiatement des grumeaux, ceux-ci indiquent la présence d'un excès

(1) On sait que l'air dissous dans l'eau renferme environ 33 volumes d'oxygène pour 100, tandis que l'air atmosphérique n'en contient que 21 pour 100.

de sels terreux, dont la base forme, avec l'acide gras du savon, un précipité insoluble dans l'eau. Dans le cas où les grumeaux n'apparaissent qu'au bout d'un certain temps, les sels terreux ne sont pas assez abondants pour être préjudiciables à l'économie. On peut d'ailleurs s'assurer de la proportion des sels dissous dans une eau, en évaporant celle-ci à siccité.

La plupart des eaux naturelles renferment en dissolution des traces presque inappréciables de *matières organiques*. Lorsque ces matières s'y trouvent en quantité sensible, elles peuvent exercer sur la santé une action fâcheuse, et une eau qui en est chargée doit toujours être rejetée comme boisson. Le chlorure d'or fournit, à cet égard, de bonnes indications : si quelques gouttes de ce réactif communiquent à l'eau une couleur jaune que l'ébullition du liquide n'altère pas, on peut en conclure que l'eau ne contient pas de matières organiques en quantité sensible ; si, au contraire, le chlorure d'or rend l'eau violette et trouble, cette réaction dénote la présence d'un excès de matières organiques, par lequel le sel d'or est réduit à l'état métallique. La coloration violette est due à des particules d'or, extrêmement divisées, qui sont maintenues en suspension dans le liquide.

L'eau chargée de matières organiques donne toujours, par l'évaporation, un résidu qui devient noir ou brun par une forte chaleur.

IV.

ANALYSE DES MÉLANGES GAZEUX.

272. *Manière de recueillir et de transvaser les gaz.* — On peut réduire à trois les méthodes qu'on emploie pour recueillir les gaz. La première, peu usitée, consiste à les recevoir dans des ballons, munis de bons robinets et vidés préalablement au moyen de la machine pneumatique.

La seconde est fondée sur le déplacement de l'air par les gaz eux-mêmes qu'il s'agit de recueillir : on en fait usage lorsqu'on ne peut pas les recevoir sur l'eau ou sur le mercure, soit à cause de leur grande solubilité, soit à cause de l'action chimique qu'ils exercent sur ces liquides. Les gaz qui se distinguent par une pesanteur spécifique très grande ou très faible, sont particulièrement propres à être recueillis par cette méthode. Lorsque les gaz sont plus pesants que l'air, comme, par exemple, le chlore ou l'acide carbonique, on fait arriver jusqu'au fond de l'éprouvette où on veut les recueillir l'orifice du tube par où ils se dégagent, et l'on accélère le courant de gaz ; l'air se déplace ainsi peu à peu à mesure que le gaz plus pesant s'élève dans l'éprouvette. On procède de même avec des gaz bien plus légers que l'air, comme par exemple l'hydrogène, seulement on renverse alors l'éprouvette, de manière que son ouverture soit tournée vers le bas.

D'après la troisième méthode, on recueille les gaz sur l'eau ou sur le mercure. C'est la plus usitée dans les la-

boratoires de chimie, et celle qui présente, dans les arts, les applications les plus fréquentes.

L'eau est moins avantageuse que le mercure pour la conservation des gaz, parce qu'elle permet la diffusion entre le gaz confiné sur elle et l'air extérieur. Aussi lorsqu'il s'agit de conserver un gaz pendant quelque temps, est-il avantageux de le recueillir dans une fiole étroite qu'on bouche sous l'eau immédiatement après y avoir introduit le gaz, et qu'on tient ainsi renversée sur l'eau; on peut même recouvrir le bouchon de cire à cacheter, s'il s'agit de conserver le gaz pendant très longtemps.

Lorsqu'on opère sur les gaz, il est utile, dans beaucoup de cas, d'avoir un petit appareil qui permette de

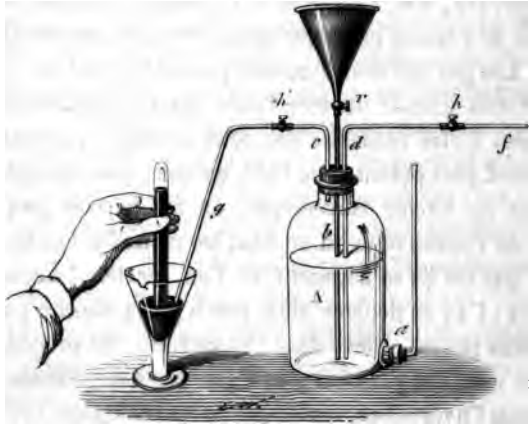


Fig. 28.

les recueillir et de les transvaser avec facilité. Voici un petit gazomètre (fig. 28) qu'on peut construire soi-même

et qui remplit parfaitement ce but : il se compose d'un flacon A à large goulot et à tubulure latérale *a* en sa partie inférieure. Le goulot reçoit un bon bouchon percé de trois trous ; par celui du milieu passe un tube métallique *b* muni d'un robinet *r* et terminé par un entonnoir ; les deux autres trous sont traversés par des tubes de verre *c* et *d* recourbés à angle droit et garnis de robinets *h* et *h'* dans leur partie horizontale ; le tube *f* communique avec la source du gaz ; le tube *g* le conduit du gazomètre dans les éprouvettes où il s'agit de l'essayer. Le tube métallique *b* et le tube de verre *d* descendent jusqu'au fond du flacon, le tube *c* se termine immédiatement sous le bouchon. Dans la tubulure latérale *a* se trouve engagée un tube recourbé à angle droit, dont l'une des branches s'élève verticalement, l'autre étant fixée dans un bouchon sans trop de frottement, afin de permettre d'incliner à volonté la première branche.

Voici comment fonctionne cet appareil : on le remplit d'eau entièrement, de manière que le liquide s'échappe par les deux tubes *c* et *d* ; on ferme tous les robinets, puis, après avoir fixé en *h* le tube *f* qui amène le gaz à recueillir, on ouvre le robinet *h*, en inclinant en même temps la branche du tube fixé dans la tubulure *a*, afin que l'eau puisse s'écouler. Quand on a recueilli la quantité de gaz voulue, on redresse le tube latéral et l'on ferme le robinet *h*.

Pour faire sortir le gaz, on ouvre le robinet *h'* ainsi que le robinet *r*, afin que l'eau de l'entonnoir vienne remplacer le gaz à mesure qu'il s'échappe. Le tube *g* conduit le gaz dans les éprouvettes où on l'examine.

273. Lorsque le gaz à recueillir se dégage d'une source quelconque, sous une certaine pression, on peut réunir entre eux, à l'aide d'ajutages de caoutchouc, un certain nombre de tubes de verre, étirés en leurs extrémités, de manière à pouvoir aisément les sceller et les détacher par un coup de chalumeau. On laisse d'abord passer le courant de gaz par ce système de tubes jusqu'à ce que tout l'air soit expulsé ; on ferme ensuite les bouts étirés des deux tubes extrêmes, puis on détache de la même manière chaque tube séparément. Afin d'empêcher que le gaz ne perce le verre ramolli par la chaleur, il faut avoir soin de verser sur le tube, avant de le dessouder, quelques gouttes d'éther dont l'évaporation refroidit assez le gaz intérieur, pour que le verre s'affaisse en dedans par le coup de chalumeau.

Dans les cas où la pression sous laquelle se dégage le gaz, ne suffit pas pour le faire passer par le système de tubes , on y supplée à l'aide d'une petite pompe pneumatique, qu'on fait fonctionner à l'extrémité opposée à celle par où entre le gaz.

Les gaz qui se dégagent sous l'eau, par exemple dans les marais, peuvent être recueillis dans de semblables tubes, à l'endroit même où ils prennent naissance. A cet effet, on scelle entièrement l'une des extrémités des tubes, on en étire l'autre de manière à lui donner la largeur d'un mince col d'entonnoir, et l'on y fixe un entonnoir au moyen d'un ajutage de caoutchouc. Ensuite on remplit d'eau tout l'appareil, on le renverse sous l'eau, et l'on maintient l'entonnoir sur la place où se dégagent les bulles de gaz. Si, comme il arrive parfois,

l'entrée du gaz, par l'ouverture étroite du tube effilé, s'opère difficilement, on y remédie en passant sous l'eau un fil métallique assez fort, et en l'agitant doucement dans l'ouverture. Quand le tube est plein de gaz, on le retire de l'eau, après l'avoir placé avec l'entonnoir sur une petite capsule, celle-ci contenant assez d'eau pour confiner le gaz, et l'on détache le tube par un coup de chalumeau, au-dessus de l'ajutage de caoutchouc. Il faut, lors de cette dernière opération, que le niveau intérieur de l'eau, dans l'entonnoir, soit plus élevé que le niveau extérieur, parce que sans cela l'excès de pression du gaz enfermé percerait infailliblement le verre ramolli par la chaleur.

Lorsque les gaz se décomposent par la chaleur, comme certains gaz organiques, ou qu'ils sont susceptibles de détoner, comme un mélange d'hydrogène et d'oxygène, il faut renoncer à sceller au chalumeau les tubes qui les renferment. Dans ce cas, on obtient encore une fermeture excellente, en serrant le caoutchouc avec un bon cordonnet de soie, entre l'entonnoir et l'effilure du tube, coupant le caoutchouc au-dessous de cette ligature et trempant le bout coupé dans de la cire fondue.

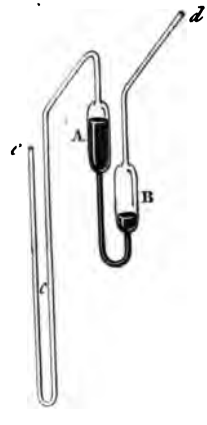


Fig. 29.

274. Lorsqu'il s'agit de transvaser un gaz d'une éprouvette dans une autre, il y a de l'avantage à se servir d'une pipette dont la forme est représentée par la figure ci-jointe. Cette

pipette dispense de l'emploi de grandes cuves pneumatiques et permet d'opérer avec facilité les transvasements sur les moindres quantités possibles de liquide intercepteur. A cet effet, on commence par remplir de liquide la boule *A* en aspirant avec la bouche à l'orifice *d*, après avoir enfoncé les deux branches *c* au-dessous du niveau du liquide de la cuve. On introduit ensuite l'extrémité ouverte *e* dans l'éprouvette d'où l'on veut extraire le gaz, et l'on aspire de nouveau en *d* ; de cette manière le liquide intercepteur passe de *A* en *B*, et se trouve lui-même remplacé dans la boule *A* par le gaz ; pour faire sortir ensuite celui-ci de la pipette on n'a qu'à y souffler par l'orifice *d*. On peut ainsi introduire dans la pipette et en retirer toutes les quantités de gaz voulues.

Fig. 30.

Pour introduire dans un gaz certains liquides, par exemple de la potasse, qu'on veut y faire réagir, on se sert d'une simple pipette (fig. 30) dont la pointe recourbée puisse s'engager dans l'éprouvette renfermant le gaz.

274. *Classification des gaz.* — On peut, pour les besoins de l'analyse, diviser les gaz en deux groupes, suivant qu'on peut ou non les absorber par une dissolution de potasse, ainsi que l'indique le tableau suivant :

PREMIER GROUPE.

GAZ NON ABSORBABLES PAR UNE DISSOLUTION DE POTASSE.

Gaz non inflammables..

A. *Entretenant la combustion.*

- Oxygène.
- Protoxyde d'azote.

B. *Empêchant la combustion.*

- Bioxyde d'azote.
- Azote.

Gaz inflammables..

A. *Précipitant l'eau de chaux après la combustion.*

- Oxyde de carbone.
- Gaz des marais.
- Gaz oléfiant.

B. *Ne précipitant pas l'eau de chaux après la combustion.*

- Hydrogène.
- Hydrogène phosphoré.
- Hydrogène arsénié.
- Hydrogène antimonié.

DEUXIÈME GROUPE.

GAZ ABSORBABLES PAR UNE DISSOLUTION DE POTASSE.

Gaz non inflammables..

A. *Ne fumant pas à l'air.*

- Gaz ammoniac.
- Gaz sulfureux.
- Gaz carbonique.
- Chlore.

B. *Fumant à l'air.*

- Gaz chlorhydrique.
- Gaz bromhydrique.
- Gaz iodhydrique.
- Gaz fluosilicique.
- Gaz chloroborique.
- Gaz fluoborique.

Gaz inflammables..

- Gaz sulfhydrique.
- Cyanogène.
- Gaz cyanhydrique.

Parmi les gaz énumérés dans le tableau précédent, il en est qui ne peuvent pas se trouver ensemble, parce qu'ils se combinent ou qu'ils se décomposent mutuellement. Ainsi l'oxygène est incompatible avec le bioxyde d'azote ; le chlore est incompatible avec le cyanogène, le gaz sulfureux humide, l'oxyde de carbone, le bioxyde d'azote, les carbures d'hydrogène, l'ammoniaque, l'hydrogène, l'hydrogène phosphoré, arsénié ou antimonié, l'acide bromhydrique ou iodhydrique ; l'ammoniaque est incompatible avec tous les gaz acides ; le cyanogène est incompatible avec l'hydrogène sulfuré, le chlore et l'ammoniaque.

On recueille le mélange gazeux qu'il s'agit d'analyser sur le mercure, dans de petites éprouvettes ou dans de petits tubes qu'on puisse fermer avec le pouce, et d'une longueur double de celle des tubes ordinaires à réactions.

Si le mélange ne contient que des gaz du premier groupe non absorbables par la potasse, on peut fort bien le recueillir sur l'eau. Parmi ceux du deuxième groupe, l'acide sulfhydrique, le cyanogène et l'acide carbonique peuvent aussi, à la rigueur, se recueillir sur ce liquide ; toutefois, comme ils sont un peu solubles dans l'eau, on en perd toujours si on ne les recueille pas sur le mercure.

PREMIER GROUPE.

Gaz non absorbables par une dissolution de potasse.

275. On commence par séparer les gaz du deuxième groupe en les absorbant par une dissolution de potasse ; sur la partie non absorbable, on fait les expériences suivantes :

1° Plonger dans le gaz une allumette brûlante, pour voir si sa combustion est activée (*oxygène* et *protoxyde d'azote*), si elle s'éteint (*azote* et *bioxyde d'azote*), ou si le mélange s'enflamme (*oxyde de carbone*, *gaz des marais*, *gaz oléfiant*, *hydrogène*, *hydrogène phosphoré*, *arsénié* ou *antimonié*).

2° Dans le cas où le gaz est inflammable, observer de quelle couleur est la flamme (*hydrogène*, bleuâtre, pâle, peu éclairante ; *oxyde de carbone*, bleue ; *gaz oléfiant*, blanc jaunâtre, très éclairante ; *gaz des marais*, bleuâtre, peu éclairante). Si le gaz produit une explosion par l'approche de l'allumette enflammée, cela indique la présence de l'*oxygène* et de l'*hydrogène*, ou de l'*oxygène* et d'un *gaz hydrogéné*.

3° Observer si le gaz, en brûlant, répand des fumées blanches (*hydrogène phosphoré*, flamme très vive et très éclairante, avec fumées blanches et épaisses d'acide phosphorique ; *hydrogène arsénié*, flamme jaune livide, bordée de bleu, avec fumées blanches d'acide arsénieux, en même temps qu'il se développe une odeur alliacée, et qu'il se dépose sur les parois du tube un précipité brun marron ; *hydrogène antimonié*, flamme bordée de bleu,

avec fumées blanches d'oxyde d'antimoine, et dépôt noir sur les parois du tube).

4° Observer si le gaz, après la combustion, trouble l'eau de chaux, par suite de la production de l'acide carbonique (*oxyde de carbone*, *gaz des marais*, *gaz oléfiant*).

5° Observer si le gaz devient rutilant par l'introduction de l'air : présence du *bioxyde d'azote*.

S'il ne devient pas rutilant, observer si cet effet se produit par l'introduction du bioxyde d'azote : présence de l'*oxygène*.

6° Agiter le gaz avec une solution de nitrate d'argent, pour voir s'il se produit un précipité noir (*hydrogène phosphoré*, *arsénié* ou *phosphoré*).

7° Agiter le gaz avec une solution de bichlorure de mercure. *Hydrogène phosphoré*, précipité jaune; *hydrogène arsénié*, précipité jaune brunâtre ; *hydrogène antimonié*, précipité blanc.

8° Mélanger le gaz (sur l'eau) avec son volume de chlore. S'il est absorbé, à la lumière diffuse, en produisant de l'acide chlorhydrique, et sans qu'il trouble ensuite l'eau de chaux, il renferme de l'*hydrogène* libre ; s'il produit (avec un peu moins de son volume de chlore) des gouttelettes huileuses qui nagent sur l'eau, et communiquent à l'eau une odeur éthérée, il contient du *gaz oléfiant ;* s'il donne avec le chlore humide, au soleil, de l'acide chlorhydrique et de l'acide carbonique troublant l'eau de chaux, il peut renfermer du *gaz des marais* ou de l'*oxyde de carbone*.

9° Introduire dans le mélange gazeux une solution de protochlorure de cuivre (ou de protosulfite de cuivre)

dans l'ammoniaque : l'*oxygène* et l'*oxyde de carbone* l'absorbent, le premier en bleuissant la solution.

Voici les caractères distinctifs des gaz du premier groupe :

Gaz non inflammables entretenant la combustion.

Oxygène. — Il est inodore et sans saveur, rallume avec vivacité une allumette présentant encore quelques points en ignition, rend le bioxyde d'azote rutilant; il est absorbé par le phosphore, par les sulfures alcalins, par une solution ammoniacale de protochlorure de cuivre, et par une solution ammoniacale de protosulfite de cuivre.

Protoxyde d'azote. — Il est légèrement odorant et d'une saveur sucrée ; rallume une allumette présentant quelques points en ignition, mais avec moins de vivacité que l'oxygène, et ne rend pas rutilant le bioxyde d'azote. Chauffé au rouge dans une cloche courbe, avec du potassium ou du sulfure de baryum , il laisse un résidu d'azote dont le volume est égal à celui du protoxyde employé.

Gaz non inflammables empêchant la combustion.

Bioxyde d'azote. — Il est incolore et devient rutilant au contact de l'air ou de l'oxygène pur, en se transformant en vapeurs hyponitriques dont l'odeur est suffocante. Il est absorbé par les sels de fer au minimum, et leur communique une couleur brune ou noire.

Azote. — Il est incolore, insoluble dans l'eau, l'alcool et les dissolutions des sels de fer au minimum ; il éteint

les corps en combustion, ne rougit pas le tournesol, et ne trouble pas l'eau de chaux.

Gaz inflammables troublant l'eau de chaux après la combustion.

Oxyde de carbone. — Il est incolore, inodore, presque insoluble dans l'eau; il brûle avec une belle flamme bleue, est absorbé par une solution ammoniacale de protochlorure de cuivre, est absorbé à une température élevée par le potassium, et donne avec le chlore humide de l'acide chlorhydrique et de l'acide carbonique.

Gaz des marais. — Il est incolore et inodore, brûle avec une flamme bleuâtre, peu éclairante, n'est pas absorbé par l'acide sulfurique fumant, et donne par le chlore humide, au soleil, de l'acide chlorhydrique et de l'acide carbonique.

Gaz oléflant. — Il est incolore et d'une odeur désagréable, brûle avec une flamme blanc jaunâtre très éclairante, et donne avec le chlore un liquide huileux, d'une odeur éthérée (liqueur des Hollandais). Il est absorbé par l'acide sulfurique fumant.

Gaz inflammables ne troublant pas l'eau de chaux après la combustion.

Hydrogène. — Il est inodore (les substances étrangères lui donnent ordinairement une légère odeur), insoluble dans l'eau, et brûle avec une flamme bleuâtre, pâle, peu éclairante. Il produit de l'acide chlorhydrique sans acide carbonique, lorsqu'on le mêle à la lumière diffuse avec son volume de chlore.

Hydrogène phosphoré. — Il est incolore et d'une odeur alliacée; il est inflammable, et brûle, par l'approche d'un corps en combustion, avec une flamme très vive et très éclairante, en répandant des fumées épaisses d'acide phosphorique, sans odeur ; il brûle aussi au contact du chlore gazeux. Quand on y fait entrer quelques gouttes d'acide nitrique, il devient spontanément inflammable à l'air; agité avec de l'acide chlorhydrique fumant, il perd cette propriété en déposant un peu de phosphure d'hydrogène solide, de couleur jaune. Il précipite le nitrate d'argent en noir, et le bichlorure de mercure en jaune.

Hydrogène arsénié. — Il est très vénéneux, incolore, d'une odeur nauséabonde, fort repoussante ; il brûle avec une flamme livide bleuâtre, en répandant une odeur d'ail et des fumées d'acide arsénieux. Il produit dans le nitrate d'argent un précipité noir d'argent métallique, tandis qu'il reste de l'acide arsénieux en dissolution; il précipite le bichlorure de mercure en jaune-brun. La chaleur rouge le décompose en gaz hydrogène et en arsenic métallique.

Hydrogène antimonié. — Il est incolore, d'une odeur nauséabonde, et brûle avec une flamme bleuâtre sans répandre d'odeur, mais en donnant des fumées d'oxyde d'antimoine. Il produit dans le nitrate d'argent un précipité noir d'antimoniure d'argent, et précipite en blanc le bichlorure de mercure. La chaleur rouge le décompose en gaz hydrogène et en antimoine métallique.

DEUXIÈME GROUPE.

Gaz absorbables par une dissolution de potasse.

276. L'analyse qualitative des gaz de ce groupe peut s'effectuer sur la solution de potasse par laquelle on les a absorbés; car, à part l'ammoniaque, ils donnent avec elle des sels qu'on reconnaît à l'aide des réactions indiquées dans la *Deuxième partie*. Quelquefois, cependant, il est plus facile de reconnaître par des réactions spéciales certains d'entre les gaz du deuxième groupe, recueillis sur le mercure. Le chlore est le seul des gaz cités qui soit coloré.

Voici par quelles expériences on découvre les gaz du deuxième groupe :

1° Laisser échapper un peu de gaz dans l'air pour voir s'il répand des fumées acides. (*Gaz chlorhydrique*, *bromhydrique*, *iodhydrique*, *fluosilicique*, *chloroborique*, *fluoborique*.) Ces gaz se dissolvent promptement dans l'eau.

2° Dans le cas où il y a des fumées, introduire dans le mélange quelques bulles de chlore, pour voir s'il y a coloration (*gaz bromhydrique* et *iodhydrique*).

3° Dans le cas où il n'y a pas de fumées acides, introduire dans le gaz du papier de tournesol humecté, pour voir s'il rougit (*gaz sulfhydrique*, *cyanhydrique*, *sulfureux* ou *carbonique*) ; si le papier ne rougit pas, y introduire un papier rouge pour voir s'il bleuit (*ammoniaque*).

4° Essayer si le gaz est combustible (*hydrogène sulfuré*, brûlant avec une flamme bleue et répandant une odeur sulfureuse; *gaz cyanhydrique*, brûlant avec une flamme

bleuâtre, et donnant du gaz carbonique qui trouble l'eau de chaux; *cyanogène*, brûlant avec une flamme pourpre, et précipitant l'eau de chaux après la combustion).

5° Agiter le gaz avec l'eau de chaux, après avoir fait absorber par l'eau seule les autres gaz acides; s'il y a un trouble, *gaz carbonique*.

6° Agiter le gaz avec une solution d'acétate de plomb; le *gaz sulfhydrique* précipite en noir.

7° Introduire dans le gaz une baguette de verre enduite de bioxyde de plomb puce humide: le *gaz sulfureux* s'absorbe en produisant du sulfate de plomb.

Voici les caractères distinctifs des gaz du deuxième groupe:

Gaz non inflammables ne fumant pas à l'air.

Gaz ammoniaque.—Il est incolore, d'une odeur forte et suffocante; il présente une réaction alcaline très prononcée avec le tournesol et le curcuma, répand d'épaisses fumées par le contact de l'acide chlorhydrique, et est absorbé par l'eau en quantité considérable.

Gaz sulfureux. — Il est incolore, et a l'odeur forte et piquante du soufre en combustion. Il est fort soluble dans l'eau. La solution, traitée par le chlore ou l'acide nitrique, donne de l'acide sulfurique, reconnaissable par les sels de baryte; mêlée avec de l'acide chlorhydrique, elle donne, avec le zinc, du gaz hydrogène et du gaz sulfhydrique, qui noircit les sels de plomb. Le gaz sulfureux est absorbé par le bioxyde de plomb puce, avec lequel il donne du sulfate de plomb.

Gaz carbonique. — Il est incolore, rougit légèrement

le tournesol et éteint les corps en combustion. Il précipite l'eau de chaux en blanc, insoluble dans l'eau, soluble dans un excès d'acide carbonique.

Chlore. — Il est jaune verdâtre et d'une odeur suffocante. L'eau en dissout environ trois fois son volume à la température ordinaire. Il détruit entièrement les couleurs végétales et les blanchit. Il se dissout entièrement dans la potasse, même après avoir été chauffé. La solution donne, avec les sels d'argent, la réaction des chlorures; toutefois, une certaine quantité d'argent reste dans la liqueur sans être précipitée. L'arsenic et l'antimoine en poudre fine brûlent avec ignition dans le gaz.

Gaz non inflammables fumant à l'air. Ils sont extrêmement acides et fort solubles dans l'eau.

Gaz chlorhydrique. — Il est incolore; sa dissolution donne les réactions caractéristiques des chlorures, surtout avec les sels d'argent. Le gaz n'est pas coloré par l'introduction d'un peu de chlore.

Gaz bromhydrique. — Il est incolore; sa dissolution donne les réactions des bromures, surtout avec les sels d'argent. Lorsqu'on introduit du chlore dans le gaz, celui-ci se décompose en acide chlorhydrique et en vapeurs rouges de brome.

Gaz iodhydrique. — Il est incolore; sa dissolution donne les réactions des iodures, surtout avec les sels d'argent. Lorsqu'on introduit du chlore dans le gaz, celui-ci se décompose en acide chlorhydrique et en vapeurs violettes d'iode, qui bleuissent l'empois d'amidon.

Gaz fluosilicique. — Il est incolore et donne, avec

l'eau qui l'absorbe, un dépôt de silice gélatineuse et une dissolution d'acide fluosilicique, qui précipite en blanc cristallin le chlorure de baryum.

Gaz fluoborique. — Il est incolore et le plus fumant de tous les gaz ; il noircit et carbonise le papier. L'eau qui l'absorbe le décompose en acide fluorhydrique et en acide borique, qui se dépose en paillettes, si l'on emploie peu d'eau. (Voy. les réactions de l'acide borique, p. 153.)

Gaz chloroborique. — Il est incolore et donne avec l'eau une solution renfermant de l'acide chlorhydrique et de l'acide borique.

Gaz inflammables.

Gaz sulfhydrique. — Il est incolore et d'une odeur fétide d'œufs pourris ; il brûle avec une flamme bleue, en répandant une odeur sulfureuse et en produisant ordinairement un dépôt de soufre. Il noircit l'argent et précipite en noir les sels de plomb. Le chlore et l'acide sulfureux humide le décomposent en produisant un dépôt de soufre.

Cyanogène. — Il est incolore et d'une odeur pénétrante particulière qui affecte les yeux ; il brûle avec une flamme pourpre, et précipite l'eau de chaux après la combustion ; il n'est presque pas absorbé par l'oxyde de mercure. En se dissolvant dans la potasse, il la colore en jaune, puis en brun noir ; il se comporte de même avec une solution d'ammoniaque ; les solutions renferment du cyanure. L'eau en dissout un peu plus de quatre fois son volume, et en prend l'odeur caractéristique.

Gaz cyanhydrique. — Il est excessivement vénéneux, et cause des vertiges quand on le respire en très petite quantité ; il présente une odeur d'amandes amères, est absorbé par l'oxyde de mercure rouge humide, et se dissout dans la potasse sans la noircir, en donnant du cyanure. (*Voy.* les réactions des cyanures, p. 174.)

V.

ANALYSE DES MATIÈRES VÉGÉTALES.

EXTRACTION ET ANALYSE IMMÉDIATE DES MATIÈRES VÉGÉTALES.

277. On sait que les combinaisons organiques renferment presque toujours les mêmes éléments, carbone, hydrogène, oxygène et azote. Le nombre de ces combinaisons est tellement considérable qu'on ne peut pas, comme en chimie minérale, les déterminer par quelques réactions simples, lorsqu'on opère sur des mélanges de plusieurs substances. Dans la plupart des cas, on est obligé d'extraire celles ci en nature à l'aide de dissolvants appropriés, et d'appliquer des procédés de séparation différents, suivant les propriétés de chaque substance en particulier. Ce genre d'analyse présente d'autant plus de difficultés que beaucoup de matières organiques se transforment très promptement sous l'influence des différents réactifs.

Lorsqu'il s'agit de déterminer la nature des principes immédiats contenus dans une partie végétale, par exemple, dans une herbe ou dans une racine, on commence par la sécher d'une manière complète à 100 ou 120 degrés, en la maintenant pendant quelque temps dans une

étuve chauffée à cette température. Cette dessiccation préalable facilite la division et la pulvérisation de la matière, et favorise, en général, la séparation des différents principes qu'elle renferme. La matière étant convenablement desséchée, on en fait deux parts : l'une destinée à la recherche des substances minérales, est soumise à l'incinération, l'autre servant à la détermination des principes organiques, est traitée à épuisement par différents dissolvants employés dans un ordre déterminé.

278. **Incinération.** — L'incinération des matières organiques exige beaucoup de soin, à cause des pertes que peut occasionner l'application d'une chaleur trop élevée.

Les erreurs auxquelles on s'expose, en n'opérant pas l'incinération avec des précautions particulières, sont ordinairement causées par la volatilisation partielle des chlorures alcalins et la réduction partielle des sulfates et des phosphates. On peut les éviter, en incinérant la matière dans un moufle chauffé à un rouge sombre qui ne se voie pas à la clarté du jour, et dont la porte est laissée entr'ouverte de manière que l'air puisse y circuler convenablement ; tout le charbon se brûle alors d'une manière complète, dans l'espace de quelques heures, sans qu'aucune matière minérale se volatilise.

La marche suivante est également avantageuse : après avoir desséché la substance, on la carbonise légèrement, dans une capsule de platine ou de porcelaine, sur la lampe à alcool ; on humecte le charbon ainsi produit avec une solution concentrée et pure de baryte caustique, en ayant soin d'en prendre assez pour que les cen-

dres qu'on obtient par la combustion complète, contiennent environ la moitié de leur poids de baryte ; on dessèche de nouveau le charbon humecté et on le brûle enfin dans le moufle à une température aussi basse que possible. Les cendres ainsi produites ne fondent pas, mais elles restent toujours assez poreuses et légères pour que l'incinération s'achève d'une manière complète. Après avoir réduit les cendres en poudre fine (elles renferment évidemment un grand excès de carbonate de baryte), on procède à leur analyse d'après les méthodes usuelles.

Lorsqu'on incinère des matières animales, il arrive souvent que le résidu renferme des cyanates ; mais on détruit aisément l'acide cyanique en humectant les cendres avec de l'eau, et en les portant ensuite doucement au rouge.

Le charbon d'une matière végétale ou animale peut être dépouillé d'autant plus complétement des substances minérales qu'il en renferme davantage. Ainsi, par exemple, le charbon du sang, pris en masse, contient de 12 à 15 pour 100 de matières minérales dont un tiers seulement peut s'extraire par l'eau et l'acide chlorhydrique ; mais, si l'on coagule préalablement le sang en le chauffant à 100 degrés, de manière à en séparer l'albumine, et qu'on carbonise la partie restée liquide, on obtient un charbon contenant plus de 80 pour 100 de matières minérales qu'on peut extraire en totalité par l'eau et l'acide chlorhydrique.

Le charbon qu'on obtient avec le sang et la bile renferme ordinairement de petites quantités de cyanures et de sulfures.

Lorsqu'on carbonise du sucre avec du phosphate de soude tribasique, et qu'on lessive avec de l'eau le charbon produit, on obtient une solution contenant à la fois du carbonate et du pyrophosphate de soude ; d'après cela, la présence des carbonates dans l'extrait aqueux d'une substance carbonisée ne prouve nullement que celle-ci, avant la carbonisation, contînt ces mêmes sels ou des sels formés par un acide organique.

279. Les cendres des matières organiques renferment généralement les corps suivants :

Acide carbonique,	Chaux,
Acide chlorhydrique,	Magnésie,
Acide sulfurique,	Sesquioxyde de fer,
Acide phosphorique,	Soude,
Acide silicique,	Potasse.

On détermine ces corps par les procédés usuels. Il convient d'épuiser d'abord les cendres par l'eau bouillante, de dissoudre ensuite dans l'acide nitrique faible le résidu insoluble dans l'eau, puis d'examiner séparément les deux solutions.

Il est à noter qu'en traitant certains débris de plantes par l'acide nitrique étendu d'eau, on parvient souvent à en extraire la presque totalité des matières minérales. On peut donc, dans beaucoup de cas, substituer à l'incinération le traitement par voie humide.

280. **Emploi des dissolvants.** — Les dissolvants dont on se sert le plus souvent pour extraire les principes organiques sont : l'éther, l'alcool et l'eau. Ces liquides, employés successivement, extraient certaines catégories de substances, et en laissent d'autres à l'état insoluble.

On trouve les proportions des substances dissoutes et des substances insolubles, soit en déterminant la perte de poids qu'éprouve la matière soumise à l'analyse par l'épuisement au moyen de l'un ou de l'autre dissolvant, et après l'expulsion subséquente, par la chaleur, de l'excédant du dissolvant employé, soit en évaporant les solutions éthérées, alcooliques ou aqueuses, et en prenant le poids du résidu.

Fig. 31.

Lorsqu'il s'agit d'extraire d'une partie végétale ou animale la totalité des principes solubles dans l'éther, l'alcool ou d'autres véhicules volatils, il faut des soins minutieux et beaucoup de temps pour opérer, avec ces liquides, des filtrations, des lavages à épuisement et des distillations successives; l'action de l'air, d'ailleurs, outre qu'elle occasionne des pertes, vient parfois compliquer les résultats en donnant nais-

sance à de nouveaux produits. Ces difficultés sont en grande partie écartées si l'on fait usage de l'*appareil extracteur*, représenté par la figure 31. Cet appareil se compose de cinq pièces principales, très faciles à ajuster ou à changer. A est un ballon contenant le liquide extracteur. B est un cylindre de verre ou de fer-blanc bien étamé, renfermant la substance sur laquelle doit réagir le liquide ; à la partie inférieure *c* de ce cylindre se trouve intérieurement une plaque percée de petits trous et destinée à empêcher la substance de tomber dans le ballon, tout en livrant passage au liquide condensé. Au-dessous de la plaque percée se trouve soudé latéralement un tube *d*, qui, à l'aide d'un bouchon, reçoit un long tube C, lequel établit la communication entre le réfrigérant D et le cylindre B contenant la substance. Le réfrigérant renferme un serpentin *ss*, ainsi qu'un long tube *ee*, ajusté au cylindre B, et surmonté d'un autre tube mobile E qui permet de reconnaître si toutes les vapeurs sont condensées dans le réfrigérant.

Voici la manière dont fonctionne cet appareil. On commence par placer, dans la partie inférieure du cylindre B et sur la plaque percée de trous, une petite quantité de coton bien épuisé par de la potasse caustique bouillante, lavé à grande eau et séché ensuite. On remplit presque entièrement le cylindre B des feuilles, herbes ou racines à épuiser, réduites en poudre grossière, et on les recouvre d'un autre petit tampon de coton. Au moyen d'un bouchon on fixe le cylindre B ainsi chargé au réfrigérant par la partie inférieure du tube *ee* ; on y adapte également le ballon A, rempli aux trois quarts du

liquide extracteur, et on fixe le tout au support destiné à maintenir l'appareil. Enfin on adapte le tube de verre E et le tube de communication C.

Lorsque les matières placées en B sont très poreuses et capables de s'imbiber de beaucoup de liquide, on peut, avant de chauffer, et après avoir enlevé le tube de verre E, verser par l'ouverture supérieure du tube droit *ee* une certaine quantité du liquide extracteur, jusqu'à ce qu'on en voie tomber les premières gouttes dans le ballon A. On a soin de remplir d'eau froide le réfrigérant D, et l'on s'arrange de manière à pouvoir renouveler cette eau par l'entonnoir *f*. On chauffe alors avec précaution, pour établir une ébullition régulière dans le ballon A. Les vapeurs trouvant de la difficulté à traverser les petites ouvertures de la plaque *c*, se dégagent par *d*, montent dans le tube C et se rendent dans le serpentin *ss* où elles se condensent en totalité. Le liquide qui en résulte coule dans le tube *ee*, et de là dans le cylindre B, où il rencontre la matière à extraire ; il déplace alors les couches de liquide déjà chargées de principes solubles, et il les force de se rendre dans le ballon A. Là les matières non volatiles se concentrent de plus en plus, tandis que le liquide extracteur, se réduisant en vapeur, va de nouveau se condenser dans le serpentin et se mettre en contact avec la matière du cylindre B.

L'ébullition en A peut même être vive sans qu'on aperçoive une condensation de vapeurs dans le tube de verre E. Il est utile d'avoir des cylindres B de différentes dimensions, pour pouvoir extraire plus ou moins de matière à la fois au moyen du même appareil.

Tout liquide, dont le point d'ébullition n'est pas trop élevé, peut être employé pour l'extraction, et permet de varier les méthodes de séparation. Lorsqu'il s'agit d'analyse immédiate quantitative, on remplit le cylindre B comme à l'ordinaire, et on le dessèche avec son contenu en le portant à 100 degrés et en y faisant passer un courant d'air ou d'hydrogène sec. On en détermine ensuite le poids. On renouvelle la même opération après chaque extraction.

281. Lorsqu'on emploie les dissolvants dans l'analyse immédiate des substances végétales, il faut les appliquer successivement dans l'ordre suivant : l'éther d'abord, puis l'alcool, et enfin l'eau. L'éther dissout particulièrement les *matières grasses* et *cireuses*, les *résines*, les *matières camphrées ;* l'alcool dissout moins bien les mêmes substances, mais par contre il dissout certaines autres qui résistent à l'action de l'éther ; l'eau est un dissolvant des *matières sucrées*, *gommeuses* et *amylacées.*

Dans quelques cas, le sulfure de carbone, l'essence de térébenthine et le chloroforme peuvent aussi s'employer avec avantage comme dissolvants à la place de l'éther.

D'autres fois, l'acide chlorhydrique ou sulfurique convenablement dilué peut être utilisé, surtout lorsqu'il s'agit de l'extraction des *alcalis végétaux ;* il en est de même de l'ammoniaque et de la potasse diluée qui peuvent servir à l'extraction des *acides végétaux.* Enfin l'acétate et le sous-acétate de plomb sont fréquemment employés pour précipiter, à l'état de sels de plomb insolubles qu'on peut ensuite décomposer par l'hydrogène sulfuré, les acides végétaux ou d'autres substances semblables qu'on

a préalablement extraites à l'aide des différents dissolvants.

Il serait impossible de fixer des règles générales et précises pour l'emploi des dissolvants que nous avons mentionnés, et pour la marche qu'il convient de suivre dans chaque opération spéciale, à l'effet de déterminer exactement la nature et les proportions des substances extraites par ces dissolvants. C'est au chimiste à utiliser, sous ce rapport, avec intelligence, les connaissances qu'il a déjà acquises par l'étude des propriétés des substances organiques connues.

282. **Cristallisation et précipitation fractionnées.** — Il est rare qu'un dissolvant extraie d'une partie végétale ou animale une substance unique ; ordinairement, on obtient des mélanges de deux ou de plusieurs substances qu'on ne parvient à séparer que par des cristallisations réitérées; il ne faut jamais négliger, dans ces circonstances, d'examiner à la loupe ou au microscope les différents dépôts cristallins pour s'assurer de leur pureté ; l'aspect plus ou moins homogène de la matière apprend souvent, sous ce rapport, bien plus que l'emploi des réactifs chimiques. Les cristallisations fractionnées sont souvent très avantageuses ; du reste, le principe du *fractionnement*, appliqué à d'autres opérations, est fort à recommander pour la séparation des substances dont la solubilité et les propriétés chimiques sont peu différentes ; c'est ainsi qu'on peut effectuer la séparation de certains acides gras, en dissolvant le mélange dans l'alcool, précipitant la solution en partie par l'acétate de plomb, décomposant le précipité par un acide minéral

pour en séparer les acides gras, redissolvant ceux-ci dans l'alcool, précipitant de nouveau en partie seulement, et répétant ces dissolutions et ces précipitations partielles, jusqu'à ce qu'enfin l'acide gras extrait du précipité offre un point de fusion constant.

283. **Distillation fractionnée.** — On applique souvent la distillation fractionnée pour séparer des huiles volatiles. On place le mélange dans une cornue tubulée, et on le distille, en observant la marche d'un thermomètre fixé par la tige dans le bouchon de la tubulure et plongeant par le réservoir dans la vapeur du liquide bouillant. La colonne mercurielle ne s'arrête à aucun point fixe tant qu'il distille un mélange de liquides de volatilité différente ; mais on arrive très souvent à une ébullition constante, c'est-à-dire qu'on parvient à isoler l'une ou l'autre substance contenue dans un semblable mélange, en fractionnant les produits de la distillation, en ne recueillant que les portions qui passent entre certaines limites de température assez rapprochées, et en soumettant les portions ainsi distillées à de nouvelles distillations fractionnées.

Ce genre de séparation réussit surtout dans les cas où les liquides composant le mélange ont des points d'ébullition assez distants, et où l'on peut disposer d'une quantité de matière assez grande pour multiplier les fractionnements ; mais il est à pein epraticable dans les conditions ordinaires, lorsque la différence entre les points d'ébullition est moindre de 40 à 50 degrés.

Cependant on y parvient quelquefois, dans ce dernier cas, en faisant bouillir le mélange des deux liquides sous une pression beaucoup plus faible que la pression ordi-

naire de l'atmosphère, parce qu'alors les tensions de leurs vapeurs sont souvent bien plus différentes. Ce procédé est applicable, par exemple, à un mélange d'alcool et d'éther : il passe d'autant moins d'alcool à la distillation d'un semblable mélange qu'elle est effectuée à une température plus basse. Ce résultat s'obtient si l'on opère la distillation en faisant le vide dans l'appareil distillatoire, après avoir placé la cornue et le récipient où le liquide doit se condenser, dans des mélanges réfrigérants de température différente, celui qui entoure le récipient étant maintenu dans le mélange le plus froid. On peut

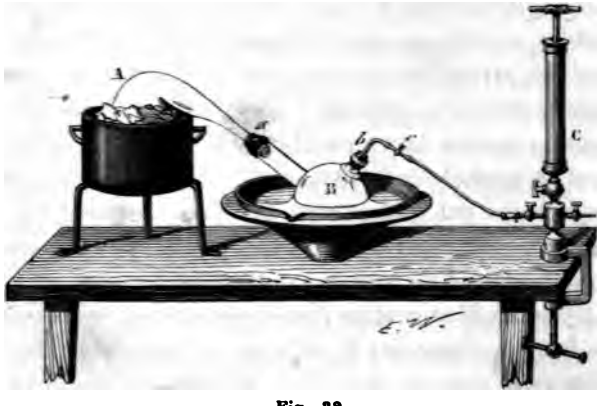


Fig. 32.

placer la cornue *A* (fig. 32) dans de la glace pilée, et le récipient *B* dans un mélange de glace et de chlorure de calcium cristallisé ; on recouvre de cire à cacheter le bouchon *a* qui attache ces deux pièces, afin qu'il tienne le vide, et l'on ajuste de même en *b*, à la tubulure du récipient, un bouchon portant un tube de plomb et muni

d'un robinet *c*, au moyen duquel l'appareil distillatoire est mis en communication avec une pompe C faisant le vide. La distillation s'établit alors à la faveur de la différence de température qui existe entre la cornue et le récipient ; dès qu'elle est en train, on ferme le robinet ; pour l'arrêter on n'a qu'à rouvrir celui-ci et à laisser rentrer l'air dans l'appareil.

284. Lorsque l'air altère les substances organiques à leur température d'ébullition, on les distille dans un courant de gaz hydrogène ou d'acide carbonique sec. On fixe, à cet effet, dans la tubulure de la cornue, un tube communiquant avec un appareil où l'on dégage ce gaz, et plongeant jusqu'au fond du liquide bouillant ; on remplit de gaz tout l'appareil distillatoire, et l'on continue d'en dégager pendant toute la durée de la distillation.

Au lieu de distiller les liquides altérables dans un gaz inerte, on peut aussi les chauffer dans un courant de vapeur d'eau ; les vapeurs de beaucoup d'huiles organiques ont, en effet, une tension assez grande à la température de 100° pour être entraînées par la vapeur aqueuse et se condenser avec elle. La plupart des essences auxquelles les plantes doivent leur parfum, peuvent être isolées par ce moyen.

Lorsqu'un liquide est un mélange de deux corps, on réussit quelquefois à séparer ceux-ci, en le traitant par un agent chimique qui attaque l'un des corps sans altérer l'autre. Ce procédé peut être appliqué à un grand nombre d'huiles essentielles : ces liquides sont ordinairement des mélanges d'un principe composé de carbone et d'hydro-

naire de l'atmosphère, parce qu'alors les tensions de leurs vapeurs sont souvent bien plus différentes. Ce procédé est applicable, par exemple, à un mélange d'alcool et d'éther : il passe d'autant moins d'alcool à la distillation d'un semblable mélange qu'elle est effectuée à une température plus basse. Ce résultat s'obtient si l'on opère la distillation en faisant le vide dans l'appareil distillatoire, après avoir placé la cornue et le récipient où le liquide doit se condenser, dans des mélanges réfrigérants de température différente, celui qui entoure le récipient étant maintenu dans le mélange le plus froid. On peut

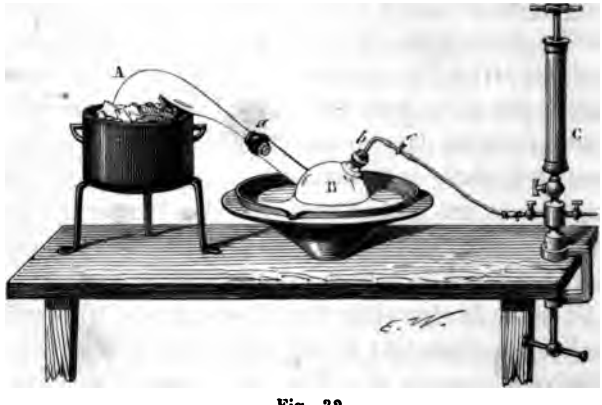


Fig. 32.

placer la cornue *A* (fig. 32) dans de la glace pilée, et le récipient *B* dans un mélange de glace et de chlorure de calcium cristallisé ; on recouvre de cire à cacheter le bouchon *a* qui attache ces deux pièces, afin qu'il tienne le vide, et l'on ajuste de même en *b*, à la tubulure du récipient, un bouchon portant un tube de plomb et muni

d'un robinet *c*, au moyen duquel l'appareil distillatoire est mis en communication avec une pompe C faisant le vide. La distillation s'établit alors à la faveur de la différence de température qui existe entre la cornue et le récipient ; dès qu'elle est en train, on ferme le robinet ; pour l'arrêter on n'a qu'à rouvrir celui-ci et à laisser rentrer l'air dans l'appareil.

284. Lorsque l'air altère les substances organiques à leur température d'ébullition, on les distille dans un courant de gaz hydrogène ou d'acide carbonique sec. On fixe, à cet effet, dans la tubulure de la cornue, un tube communiquant avec un appareil où l'on dégage ce gaz, et plongeant jusqu'au fond du liquide bouillant ; on remplit de gaz tout l'appareil distillatoire, et l'on continue d'en dégager pendant toute la durée de la distillation.

Au lieu de distiller les liquides altérables dans un gaz inerte, on peut aussi les chauffer dans un courant de vapeur d'eau ; les vapeurs de beaucoup d'huiles organiques ont, en effet, une tension assez grande à la température de 100° pour être entraînées par la vapeur aqueuse et se condenser avec elle. La plupart des essences auxquelles les plantes doivent leur parfum, peuvent être isolées par ce moyen.

Lorsqu'un liquide est un mélange de deux corps, on réussit quelquefois à séparer ceux-ci, en le traitant par un agent chimique qui attaque l'un des corps sans altérer l'autre. Ce procédé peut être appliqué à un grand nombre d'huiles essentielles : ces liquides sont ordinairement des mélanges d'un principe composé de carbone et d'hydro-

gène (souvent dans les proportions de l'essence de térébenthine) et d'un autre principe composé de carbone, d'hydrogène et d'oxygène ; or, le dernier principe est ordinairement attaqué par la potasse caustique, tandis qu'elle est sans action sur le premier principe, non oxygéné. Dans ce cas donc, on peut en opérer la séparation, soit en traitant l'huile essentielle par une lessive de potasse concentrée, de manière à ne dissoudre que le principe oxygéné, soit en distillant l'huile essentielle sur de l'hydrate de potasse solide, afin de fixer le principe oxygéné sur cet agent.

285. **Saturation fractionnée.**—La méthode des saturations fractionnées permet quelquefois d'isoler certains acides liquides et volatils contenus dans un mélange. Elle consiste à saturer, par la potasse ou par la soude, une partie du mélange acide, à ajouter le reste à cette partie neutralisée, et à soumettre le tout à la distillation, de manière que l'un des acides contenus dans le mélange s'empare de tout l'alcali, et expulse les autres acides en raison de leur plus grande volatilité, ou de leurs affinités moins énergiques.

Soit, par exemple, un mélange d'acide butyrique et d'acide valérique; on sait, par expérience, que l'acide valérique déplace, à une température élevée, l'acide butyrique. Deux cas peuvent se présenter après la saturation partielle et la distillation du mélange acide : ou la quantité d'acide valérique contenue dans le mélange, dépasse la proportion nécessaire à la saturation de la totalité de l'alcali employé, et alors le résidu de la distillation ne se compose que de valérate pur, ou la quan-

tité d'acide valérique est inférieure à cette proportion, et alors l'acide distillé consiste en acide butyrique pur, tandis que le résidu renferme un mélange de valérate et de butyrate. Une seule saturation partielle fournit donc l'un des deux acides à l'état de pureté. En continuant de traiter de la même manière les deux acides mélangés, passés à la distillation ou restés dans la cornue, c'est-à-dire en les saturant de nouveau en partie et soumettant le tout à la distillation, on parvient à obtenir, à l'état de pureté, une nouvelle portion de l'un ou de l'autre acide, et l'on arrive finalement à les séparer d'une manière complète, résultat qu'on n'atteindrait guère par la seule distillation du mélange acide.

Caractères de quelques principes végétaux [1].

286. **Cellulose.** — Ce corps ($C^{12}H^{10}O^{10}$) constitue la membrane qui forme les parois des cellules et des vaisseaux chez les plantes, depuis les classes inférieures des cryptogames jusqu'aux familles les plus élevées parmi les phanérogames.

Sa composition et ses réactions sont partout les mêmes ; mais les propriétés qui dépendent de son état d'agrégation présentent de grandes différences, suivant les plantes d'où on l'extrait.

A l'état de pureté, la cellulose est blanche, solide, diaphane, insoluble dans l'eau froide, l'alcool, l'éther et les huiles. Dans beaucoup de tissus végétaux, dans le bois, par exemple, elle est pénétrée de substances étran-

[1] Voyez, dans la Deuxième partie, les réactions des acides et des alcalis organiques les plus connus.

vers la droite le plan de polarisation des rayons lumineux ; cette dextrine est entièrement soluble dans l'eau, ainsi que dans l'alcool faible, mais insoluble dans l'alcool absolu ; maintenue en ébullition avec un acide étendu, elle se convertit en glucose. La dextrine se produit aussi par une légère torréfaction de la matière amylacée.

L'*acide sulfurique* concentré charbonne à chaud la matière amylacée.

L'*acide nitrique* concentré la dissout ; l'eau ajoutée à la dissolution en précipite une matière blanche (xyloïdine), faisant explosion au contact d'un corps incandescent.

Le *fluorure de bore* est lentement absorbé à froid par la matière amylacée, qu'il liquéfie sans la charbonner.

L'*iode* en solution aqueuse colore en bleu foncé l'empois d'amidon ; cette coloration est l'effet d'une précipitation mécanique de l'iode, et non celui d'une combinaison chimique particulière. On peut décolorer le liquide par l'ébullition, en volatilisant l'iode ; toutefois, si l'on ne fait pas bouillir assez longtemps, de manière qu'il reste de l'iode en dissolution dans l'eau, la coloration bleue reparaît en partie par le refroidissement. On peut la faire disparaître aussi par l'alcool, par la potasse, par l'hydrogène sulfuré, par l'acide sulfureux, et en général, par tous les liquides qui dissolvent l'iode.

Lorsqu'on broie la fécule de pommes de terre, dans un mortier, avec de l'eau froide, la liqueur filtrée se colore en bleu par l'iode ; cette coloration ne s'observe pas si l'on traite de la même manière l'amidon de blé, dont

taines parties des plantes; la moelle des troncs, le périsperme et les cotylédons des graines sont les organes dans lesquels on la rencontre le plus fréquemment; elle abonde également dans beaucoup de racines [1].

La forme et la dimension des grains amylacés sont très variés : tantôt ils sont sphériques, tantôt ovoïdes, tantôt sinueux ou contournés en arc de cercle, ou bifurqués irrégulièrement ; ils sont composés de couches intimement superposées, et constituées par sections méridiennes autour d'un même point (appelé *ombilic* ou *hile*). Les grains amylacés de la fécule de pomme de terre sont beaucoup plus gros que ceux de l'amidon de blé.

La matière amylacée constitue une poudre blanche, sans odeur ni saveur, grinçant légèrement quand on la presse; à la température ordinaire, elle renferme toujours une certaine quantité d'eau, mécaniquement interposée entre les granules.

Tant qu'elle conserve son état d'agrégation naturelle, la matière amylacée est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Lorsqu'on la met en contact avec l'eau chaude, celle-ci pénètre entre les différentes couches des granules, les gonfle et produit ainsi de l'*empois*.

Les *alcalis* et les *acides dilués* produisent déjà à froid le gonflement et la désagrégation partielle de la matière amylacée ; à chaud, la désagrégation est complète. Le produit de la désagrégation complète porte le nom de *dextrine*, en raison de l'énergie avec laquelle il dévie

[1] Le nom de *fécule* s'applique plus particulièrement à la matière amylacée extraite des pommes de terre ; on la nomme *amidon*, lorsqu'elle vient des graines des céréales.

vers la droite le plan de polarisation des rayons lumineux ; cette dextrine est entièrement soluble dans l'eau, ainsi que dans l'alcool faible, mais insoluble dans l'alcool absolu ; maintenue en ébullition avec un acide étendu, elle se convertit en glucose. La dextrine se produit aussi par une légère torréfaction de la matière amylacée.

L'*acide sulfurique* concentré charbonne à chaud la matière amylacée.

L'*acide nitrique* concentré la dissout ; l'eau ajoutée à la dissolution en précipite une matière blanche (xyloïdine), faisant explosion au contact d'un corps incandescent.

Le *fluorure de bore* est lentement absorbé à froid par la matière amylacée, qu'il liquéfie sans la charbonner.

L'*iode* en solution aqueuse colore en bleu foncé l'empois d'amidon ; cette coloration est l'effet d'une précipitation mécanique de l'iode, et non celui d'une combinaison chimique particulière. On peut décolorer le liquide par l'ébullition, en volatilisant l'iode ; toutefois, si l'on ne fait pas bouillir assez longtemps, de manière qu'il reste de l'iode en dissolution dans l'eau, la coloration bleue reparaît en partie par le refroidissement. On peut la faire disparaître aussi par l'alcool, par la potasse, par l'hydrogène sulfuré, par l'acide sulfureux, et en général, par tous les liquides qui dissolvent l'iode.

Lorsqu'on broie la fécule de pommes de terre, dans un mortier, avec de l'eau froide, la liqueur filtrée se colore en bleu par l'iode ; cette coloration ne s'observe pas si l'on traite de la même manière l'amidon de blé, dont

les grains, bien plus ténus que ceux de la fécule, ne s'écrasent pas sous le pilon.

La dextrine n'est pas colorée en bleu par l'iode.

Le *sulfate de cuivre* étant ajouté goutte à goutte à une solution de dextrine, mélangée de potasse caustique, la liqueur devient d'un bleu foncé, et reste limpide à froid ; mais par l'ébullition elle précipite du protoxyde de cuivre rouge.

L'*acétate de plomb*, neutre ou basique, ne précipite pas la solution de la dextrine, mais par l'addition de l'ammoniaque on obtient un précipité blanc.

288. **Gommes**. — Ces substances, très abondantes dans le règne végétal, sont constituées par un principe isomère de la matière amylacée et de la cellulose.

On distingue généralement les *gommes* proprement dites, qui se dissolvent dans l'eau à froid ou à chaud, et les *mucilages* qui ne font que se gonfler dans l'eau bouillante.

La gomme la plus pure est connue sous le nom de *gomme arabique*. Elle se dissout aisément dans l'eau ; la solution devient sirupeuse par la concentration ; l'alcool absolu la précipite en flocons blancs et caillebottés.

La *potasse caustique* coagule la solution de la gomme, mais un excès de réactif rend la liqueur limpide. Fondue avec de l'hydrate de potasse, la gomme dégage de l'hydrogène, en laissant un résidu composé de formiate et d'acétate.

L'*acide sulfurique* étendu et bouillant transforme la gomme en dextrine et finalement en glucose. Le mélange de gomme et d'acide sulfurique concentré noircit par la chaleur.

L'*acide nitrique* attaque à chaud la gomme en produisant de l'acide mucique et de l'acide oxalique. Une mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique concentré transforme la gomme en une substance susceptible de faire explosion par la chaleur comme le fulmicoton.

Le *fluorure de bore* est lentement absorbé à froid par la gomme, qu'il liquéfie sans la colorer.

L'*iode* ne présente pas de réaction caractéristique avec la gomme.

Quelques gouttes de *sulfate de cuivre* étant ajoutées à une solution de gomme mélangée de potasse, il se produit un précipité bleu, insoluble dans la liqueur où il s'est formé, mais entièrement soluble dans l'eau pure; la solution aqueuse de ce précipité peut être bouillie sans déposer de protoxyde de cuivre. Ce caractère distingue la gomme naturelle de la gomme artificielle (dextrine).

Le *sous-acétate de plomb* produit dans les solutions de gomme, un précipité blanc caillebotté, soluble dans un excès de gomme.

289. **Sucre.** — Ce corps ($C^{12}H^{11}O^{11}$) très répandu dans le règne végétal, s'extrait particulièrement de la canne ou de la betterave pour les besoins de la consommation.

Il forme des prismes obliques rhomboïdaux, durs, sans eau de cristallisation, et qui répandent une lueur phosphorée lorsqu'on les broie dans l'obscurité.

Il se dissout dans le tiers de son poids d'eau froide, et en toutes proportions dans l'eau bouillante; maintenue à une température voisine de l'ébullition, la solution perd peu à peu la propriété de cristalliser. Il est insoluble

dans l'alcool absolu et dans l'éther, mais l'alcool aqueux le dissout, surtout à chaud.

Il fond, à 160 degrés, en un liquide visqueux et incolore qui se prend, par le refroidissement, en une masse transparente et amorphe (sucre d'orge) ; à la longue celle-ci se trouble en reprenant une texture cristalline. Entre 210 et 220 degrés, le sucre brunit, se boursoufle et perd de l'eau en se transformant en caramel. A une température plus élevée il se charbonne en dégageant des vapeurs acides et inflammables.

La solution aqueuse du sucre dévie à droite les rayons de lumière polarisée.

La *potasse caustique* peut être bouillie avec une solution de sucre sans qu'elle brunisse.

La *chaux* est dissoute en grande quantité par l'eau sucrée ; la solution précipite par l'alcool. Lorsqu'on chauffe la solution de la chaux dans l'eau sucrée, elle se coagule comme du blanc d'œuf, mais le coagulum disparaît de nouveau par le refroidissement de la liqueur.

Les *acides étendus*, étant abandonnés à froid avec du sucre, le rendent peu à peu incristallisable

L'*acide sulfurique concentré* s'échauffe vivement avec le sucre cristallisé en produisant une bouillie noire.

L'*acide nitrique* bouillant transforme le sucre en acide oxalique.

Sous l'influence de la *levûre de bière* le sucre se dédouble en alcool et en acide carbonique, mais, avant de donner ces produits, il se convertit en sucre incristallisable.

Le *chlorure de sodium* étant mélangé en solution

aqueuse avec de l'eau sucrée, on obtient par l'évaporation spontanée des cristaux à arêtes vives, composés d'une combinaison de sucre et de chlorure de sodium ($2C^{12}H^{11}O^{11},NaCl$) ; ces cristaux tombent en déliquescence à l'air humide.

Le *bichlorure d'étain* transforme le sucre en une matière noire.

Le *fluorure de bore* n'est pas absorbé par le sucre à la température ordinaire, mais si l'on chauffe, le gaz est absorbé et la matière noircit.

Le *sulfate de cuivre* étant ajouté goutte à goutte à de l'eau sucrée mélangée de potasse, le mélange devient d'un bleu foncé et reste limpide à froid ; si la potasse est en excès, on peut même faire bouillir la solution sans qu'il se précipite du protoxyde de cuivre.

L'*acétate de plomb* ammoniacal produit un précipité blanc gélatineux dans une solution de sucre ; le précipité est soluble dans l'eau bouillante.

290. **Glucose.** — Ce corps ($C^{12}H^{12}O^{12} + 2aq$) est contenu dans les raisins, les figues, le miel, etc.; on le rencontre également dans l'urine des malades affectés du diabète mellitique. Il se produit artificiellement par l'action des acides sur la cellulose et sur la matière amylacée.

Il se présente ordinairement sous la forme de mamelons semi-globulaires ou de choux-fleurs fibreux ; il est moins soluble dans l'eau et l'alcool que le sucre de canne. Il fond au bain-marie, en perdant de l'eau de cristallisation ; fondu, il constitue une masse jaunâtre et transparente qui attire l'humidité de l'air, et se prend peu à

peu en une masse grenue. Chauffé à 140°, il perd encore de l'eau, et se caramélise.

La solution aqueuse du glucose dévie à droite le plan de polarisation de la lumière.

La *potasse* et la *chaux* brunissent très rapidement le glucose, lorsqu'on les chauffe légèrement avec lui. Ce caractère distingue le glucose du sucre.

L'*acide sulfurique* concentré étant broyé avec le glucose, le mélange ne noircit pas comme avec le sucre; mais si l'on étend d'eau le liquide et qu'on le sature par du carbonate de baryte, la solution filtrée renferme un sel de baryte, qui précipite par l'acide sulfurique.

L'*acide nitrique* bouillant transforme le glucose en acide oxalique.

Sous l'influence de la *levûre de bière*, le glucose se transforme en alcool et en acide carbonique.

Le *chlorure de sodium* étant mélangé avec une solution de glucose, on obtient, par l'évaporation, des pyramides doubles d'une combinaison de glucose et de sel marin ($2C^{12}H^{12}O^{12},NaCl + 2aq$), assez soluble dans l'eau, d'une saveur à la fois salée et sucrée.

Le *bichlorure d'étain* se comporte avec le glucose comme avec le sucre.

Le *sulfate de cuivre* étant ajouté goutte à goutte à une solution de glucose additionnée de potasse caustique, il se produit une liqueur foncée, et, au bout de quelques instants et sans qu'on élève la température, il se précipite du protoxyde de cuivre rouge. Le sucre de canne ne produit pas cette réaction à froid.

Le *protonitrate de mercure*, le *nitrate d'argent* et le

chlorure d'or déposent du métal par l'ébullition avec une solution de glucose; le *bichlorure de mercure*, dans les mêmes circonstances, précipite du protochlorure.

L'*acétate de plomb* ammoniacal précipite en blanc la solution aqueuse du glucose.

291. On confond quelquefois le glucose avec le *sucre incristallisable* ou sucre des fruits acides, qui, tout en ayant la même composition et les mêmes caractères chimiques, se distingue du glucose par l'absence de forme cristalline et par le sens du pouvoir rotatoire qu'il exerce sur le plan de polarisation de la lumière. Ce sucre incristallisable éprouve à la longue une transposition moléculaire et se convertit lui-même en glucose.

Recherche des alcalis organiques dans les cas d'empoisonnement.

292. Le procédé à l'aide duquel on extrait les alcalis organiques des matières suspectes, dans les cas d'empoisonnement, est à peu près le même que celui qu'on emploie pour retirer les mêmes substances des parties végétales qui les renferment ; la seule différence consiste dans la manière d'isoler ces alcalis et de les présenter au dissolvant.

La marche la plus avantageuse pour les recherches médico-légales repose sur les faits suivants : Les alcalis organiques forment des sels acides à la fois solubles dans l'eau et dans l'alcool ; la solution de ces sels acides peut être décomposée par le bicarbonate de potasse ou de soude (ou par ces alcalis à l'état caustique), de manière

que l'alcali organique, mis en liberté, reste en solution, dans le cas surtout où cet alcali a été combiné avec un excès d'acide tartrique (ou d'acide oxalique); l'éther, employé en quantité suffisante, s'empare de l'alcali organique contenu à l'état libre dans une semblable solution.

Pour appliquer les réactions précédentes, il faut, avant tout, se débarrasser des matières étrangères, par lesquelles elles seraient masquées. Sous ce rapport, l'emploi successif de l'eau et de l'alcool à différents degrés de concentration fournit de fort bons résultats, et permet d'obtenir sous un petit volume une solution contenant l'alcali cherché.

On a également proposé d'éliminer les substances étrangères en les précipitant par du sous-acétate de plomb, et d'enlever ensuite l'excès de plomb au moyen de l'hydrogène sulfuré ; mais ce procédé, d'ailleurs fort défectueux, présente l'inconvénient d'introduire un métal étranger dans les matières suspectes. Il ne faut pas non plus se servir de charbon animal pour décolorer les liquides, car on s'exposerait à perdre tout l'alcali, le charbon pouvant l'absorber aussi bien qu'il fixe les matières colorantes et odorantes.

293. Voici les opérations qu'il faut exécuter pour découvrir un alcali organique dans le contenu de l'estomac ou des intestins [1].

[1] Lorsqu'il s'agit d'extraire un alcali du foie, du cœur, du poumon, etc., il faut préalablement bien diviser l'organe suspect, mouiller la masse avec de l'alcool pur et concentré, l'exprimer, et, à l'aide de l'alcool, l'épuiser de toutes les substances solubles. C'est sur le liquide ainsi obtenu qu'on opère ensuite.

On commence par mélanger la matière avec de l'alcool pur et le plus concentré possible ; on y ajoute ensuite, suivant la quantité et l'état de la matière suspecte, 1/2 à 2 grammes d'acide tartrique. Ce mélange ayant été introduit dans un ballon, on le chauffe à 60° ou 75°. Après le refroidissement complet, on jette la masse sur un filtre, on lave la partie insoluble avec de l'alcool concentré, et l'on abandonne dans le vide la liqueur filtrée. Si l'on n'a pas de machine pneumatique à sa disposition, on l'expose à un courant d'air chauffé tout au plus à 35°.

Si, après la volatilisation de l'alcool, le résidu renferme en suspension des corps gras ou d'autres matières non dissoutes, on le verse sur un filtre mouillé par de l'eau distillée ; la liqueur filtrée, à laquelle on a réuni les eaux de lavage, est ensuite évaporée presque à siccité, dans le vide ou dans une grande cloche sur de l'acide sulfurique concentré. Le nouveau résidu est repris et épuisé à froid par de l'alcool absolu. La liqueur alcoolique est évaporée à l'air libre, à la température ordinaire, ou mieux dans le vide ; le résidu acide de cette évaporation est dissous dans la plus petite quantité d'eau possible. Cette solution est introduite dans un petit flacon-éprouvette, et additionnée *peu à peu* de bicarbonate de soude (ou de potasse) pur et en poudre, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'effervescence. On agite alors le tout avec 4 ou 5 fois son volume d'éther pur, et l'on abandonne au repos. Quand l'éther surnageant s'est éclairci, on en décante une petite partie dans une capsule de verre, et on l'abandonne dans un lieu bien sec à l'évaporation spontanée.

Le résidu de l'évaporation de la solution éthérée constitue l'alcali cherché.

294. *L'alcali est liquide et volatil.* — Dans ce cas, on remarque, après l'évaporation de l'éther, tout autour de la paroi interne de la capsule, de légères stries liquides qui se rendent lentement au fond du vase. De même alors, sous l'influence seule de la chaleur de la main, le contenu de la capsule exhale une odeur plus ou moins désagréable, et, suivant la nature de l'alcali, plus ou moins âcre ou irritante.

Lorsque ces indices se présentent, on ajoute au reste de la liqueur éthérée 1 ou 2 centimètres cubes d'une solution concentrée de potasse ou de soude caustique, et l'on agite de nouveau le mélange. Après un repos convenable, on décante l'éther dans un flacon-éprouvette, on épuise le mélange par trois ou quatre traitements à l'éther, et l'on réunit toutes les liqueurs éthérées dans le même flacon. Dans ces liqueurs, tenant l'alcali en dissolution, on verse ensuite 1 ou 2 centimètres cubes d'une eau aiguisée du cinquième de son poids d'acide sulfurique pur ; on agite pendant quelque temps et l'on abandonne au repos ; on décante l'éther surnageant et on lave le liquide acide avec une nouvelle quantité d'éther.

Comme les sulfates de la plupart des alcalis volatils sont insolubles dans l'éther, l'eau aiguisée d'acide sulfurique renferme alors l'alcali cherché sous un petit volume et à l'état de sulfate pur [1]. L'éther de son côté retient

[1] Le sulfate de *conine* étant soluble dans l'éther, celui-ci peut contenir une petite quantité de cet alcali ; mais la majeure partie reste toujours en solution dans l'eau acide.

toutes les matières animales qu'il a enlevées à la solution alcaline.

Pour extraire l'alcali de la solution du sulfate acide, on ajoute à celle-ci une solution aqueuse et concentrée de potasse ou de soude caustique ; on agite et l'on épuise le mélange par de l'éther pur. L'éther dissout l'ammoniaque et l'alcali organique devenus libres. On abandonne la solution éthérée à l'évaporation spontanée, à la plus basse température possible. La presque totalité de l'ammoniaque se volatilise avec l'éther, tandis que l'alcali organique reste pour résidu. Pour éliminer les dernières traces d'ammoniaque, on expose un instant le vase, renfermant l'alcali organique, dans le vide sur l'acide sulfurique.

On obtient ainsi l'alcali organique à l'état de pureté. On en détermine la nature par l'étude rigoureuse de ses caractères physiques et de ses réactions chimiques (ε).

295. *L'alcali est soluble et fixe.* — Dans ce cas, il peut arriver qu'on n'obtienne pas immédiatement un résidu alcalin après l'évaporation de l'éther, avec lequel on agite la solution acide, traitée par le bicarbonate de soude. Lorsque cette circonstance se présente, on ajoute au liquide une solution de potasse ou de soude caustique, et l'on agite vivement avec l'éther. Celui-ci dissout l'alcali végétal devenu libre, et resté dans la solution de potasse ou de soude. On laisse alors évaporer la solution éthérée.

Par l'évaporation, celle-ci laisse quelquefois un corps solide sur les bords de la capsule ; mais le plus souvent le

(1) Voy. p. 125, les réactions de l'*aniline* et de la *nicotine*.

résidu se composed'une liqueur incolore, laiteuse, tenant en suspension un corps solide ; ce résidu bleuit le tournesol d'une manière persistante ; il offre une odeur animale, désagréable, mais nullement piquante.

Après s'être ainsi assuré de la présence d'un alcali solide, il faut chercher à le faire cristalliser , afin de pouvoir étudier ses caractères et ses réactions. On verse donc quelques gouttes d'alcool dans la capsule qui le renferme, et l'on abandonne la solution à l'évaporation spontanée.

Ce procédé réussit rarement, à cause des impuretés dont l'alcali est encore souillé. Pour l'en débarrasser, on verse dans la capsule quelques gouttes d'eau très légèrement aiguisée d'acide sulfurique, et on les promène dans la capsule pour mettre le liquide acide en contact avec la matière. Généralement l'eau acide ne mouille alors pas les parois du vase ; la substance qui y est contenue se sépare en deux parties ; l'une, formée de matière grasse, reste adhérente à la paroi ; l'autre, alcaline, se dissout et se transforme en sulfate acide.

Si cette opération est bien exécutée, le liquide acide qu'on obtient ainsi est limpide et incolore. On le décante avec précaution, on lave la capsule avec quelques gouttes d'eau acidulée qu'on ajoute au premier liquide, et l'on évapore le tout aux trois quarts, dans le vide ou dans une cloche sur de l'acide sulfurique. On verse alors, sur le résidu, une solution très concentrée de carbonate de potasse pur, et l'on reprend le mélange par de l'alcool absolu. Celui ci dissout l'alcali végétal, tandis qu'il laisse intacts le sulfate de potasse et l'excès de carbonate de

potasse. L'évaporation de la solution alcoolique fournit l'alcali à l'état cristallisé.

On en détermine ensuite la nature par l'étude des propriétés physiques et chimiques [1].

Essais du sulfate de quinine.

296. Le *sulfate neutre de quinine* (improprement appelé sulfate basique, $2C^{40}H^{24}N^2O^4$, $2(SO^3, HO)+14aq.$) est un médicament précieux pour la guérison de la fièvre. A l'état de pureté, il se présente, sous la forme de paillettes ou d'aiguilles minces, longues, nacrées, aussi légères que la magnésie, et d'une saveur amère. Il s'effleurit promptement à l'air, en perdant la plus grande partie de son eau de cristallisation. Il est peu soluble dans l'eau froide [2], plus soluble dans l'eau bouillante, plus soluble dans l'alcool que dans l'eau, assez soluble dans les acides, et presque insoluble dans l'éther. Il fond par la chaleur ; à une température plus élevée, il prend une belle couleur rouge, et finit par se charbonner. Lorsqu'on ajoute de l'acide sulfurique concentré à une solution de sulfate de quinine, la liqueur manifeste un reflet bleu, qui est encore fort sensible après qu'elle a été étendue d'eau.

297. Le prix élevé du sulfate de quinine, et la grande consommation dont ce sel est l'objet, ont souvent donné

[1] Voy. p. 128, les réactions de la *morphine*, de la *narcotine*, de la *strychnine* et de la *brucine*.

[2] Le *bisulfate de quinine* (improprement appelé sulfate neutre, $C^{40}H^{24}N^2O^4$, $2(SO^3,HO)+14aq.$) est beaucoup plus soluble dans l'eau que le sulfate neutre.

lieu à des fraudes. On l'a mêlé avec du sulfate de chaux cristallisé, de l'acide borique, de la mannite, du sucre, de la salicine, de l'amidon, de l'acide margarique, du sulfate de cinchonine, de cinchonidine, ou de quinidine, etc.

α. L'addition des *matières minérales* se reconnaît aisément aux cendres que laisse le sel par la calcination. Les substances solubles dans l'eau et non alcalines, telles que la *mannite*, le *sucre* ou la *salicine* se découvrent en précipitant le sel par de l'eau de baryte, enlevant l'excès de baryte par un courant d'acide carbonique, portant à l'ébullition pour précipiter la quinine qui a pu se dissoudre à la faveur du gaz carbonique, et évaporant la liqueur filtrée, débarrassée de quinine et d'acide sulfurique ; c'est cette liqueur qui renferme les matières suspectes ; au reste, la présence de la salicine est immédiatement accusée dans le sulfate de quinine par la coloration rouge coquelicot qu'il prend au contact de l'acide sulfurique concentré.

Traité par l'eau acidulée, le sulfate de quinine se dissout entièrement, en laissant intacts les *acides* et *corps gras*. Si on le chauffe doucement avec de l'alcool marquant 21 degrés (2 gr. de sel pour 120 gr. d'alcool), il se dissout d'une manière complète ; ce qui n'a pas lieu lorsqu'il est mélangé d'*amidon*, de *magnésie*, de *sels minéraux*, ou de certaines autres substances étrangères.

β. Quant au *sulfate de cinchonine*, le sulfate de quinine du commerce en contient ordinairement 2 ou 3 centièmes, provenant, non d'un mélange frauduleux, mais d'une purification imparfaite, telle qu'elle est suivie dans

la fabrication du sel ; une proportion plus forte serait répréhensible.

On peut découvrir le sulfate de cinchonine en mettant à profit la différence de solubilité, dans l'eau froide, des acétates à base de quinine et de cinchonine : à cet effet, on prend 10 gr. du sulfate suspect, on y ajoute 4 gr. d'acétate de baryte, et l'on triture convenablement le mélange dans un mortier avec 60 gr. d'eau pure additionnée de quelques gouttes d'acide acétique. Le mélange ne tarde pas à se prendre en une masse épaisse, composée de sulfate de baryte et de la plus grande partie de la quinine à l'état d'acétate. On enlève soigneusement cette masse avec une spatule, on la recueille sur une toile fine ou sur une flanelle légère, et on l'exprime rapidement. La liqueur trouble qu'on obtient ainsi est filtrée à travers un papier, mélangée avec un léger excès d'acide sulfurique, filtrée de nouveau et étendue du double de son volume d'alcool marquant 36 degrés. On y ajoute ensuite un excès d'ammoniaque et l'on fait bouillir un moment ; après le refroidissement et par le repos, la cinchonine se sépare en aiguilles brillantes, dont on détermine le poids en les recueillant sur un filtre taré.

On peut aussi, pour isoler la cinchonine, dissoudre à chaud 5 gr. du sulfate suspect dans 120 gr. d'alcool marquant 22 degrés et acidulé à peine, y ajouter un excès d'ammoniaque, et faire bouillir pendant quelque temps. La cinchonine seule se dépose alors par le repos.

Un autre procédé, plus généralement suivi, repose sur la différence de solubilité, dans l'éther, de la quinine et de la cinchonine. Il consiste à mettre 1 gramme de sul-

fate de quinine dans un tube de verre fermé par un bout, à y ajouter une douzaine de grammes d'éther lavé à l'eau, puis 1 ou 2 grammes d'ammoniaque caustique. On agite vivement : si le sel ne contient pas de cinchonine, on obtient ainsi deux couches liquides superposées, l'une, aqueuse, chargée de sulfate d'ammoniaque, l'autre, éthérée, tenant la quinine en dissolution; si le sel renferme de la cinchonine, celle-ci reste en suspension à la surface de la couche aqueuse. Tout sulfate de quinine commercial donne ainsi une petite couche chatoyante de cinchonine ; si elle est très faible, le sulfate peut être considéré comme suffisamment pur.

S'agit-il de déterminer la proportion de la cinchonine, il faut, par un premier essai, reconnaître le poids de la quinine dissoute dans l'éther ; puis, dans un deuxième essai, substituer à ce dissolvant le chloroforme qui dissout les deux alcalis, dont on prend aussi le poids. La différence entre les deux pesées donne approximativement la proportion de la cinchonine, car, dans les circonstances de l'opération, l'éther dissout toujours un peu de cinchonine en même temps que la quinine.

γ. La *cinchonidine* (*quinidine* des Allemands), tout en étant plus soluble dans l'éther que la cinchonine, l'est cependant bien moins que la quinine, et peut encore se découvrir par la méthode précédente, si l'éther n'est pas employé en trop grande quantité.

δ. Quant à la *quinidine*, la grande différence de solubilité qui existe entre l'oxalate de cet alcali et son isomère, l'oxalate de quinine, permet de distinguer ces deux sels. En effet, l'oxalate de quinidine est assez soluble dans

l'eau froide pour ne pas pouvoir se précipiter par double décomposition, tandis qu'en mélangeant un excès d'oxalate d'ammoniaque avec une solution de sulfate de quinine, on précipite presque toute la quinine à l'état d'oxalate.

Essais des farines et du pain.

298. Les farines de blé sont l'objet de fraudes nombreuses, soit qu'on les mélange avec des produits similaires d'une moindre valeur, soit qu'on cherche à déguiser leur basse qualité par l'addition de substances souvent nuisibles à la santé. Le chimiste expert a donc besoin de connaître les caractères des bonnes farines et de savoir découvrir les altérations de cette denrée importante.

La farine de bonne qualité est d'un blanc légèrement jaunâtre, sans points rougeâtres, gris ou noirâtres, d'une légère odeur particulière, d'un éclat vif, d'une saveur fade. Elle est douce au toucher, sèche et pesante; elle adhère aux doigts et forme une espèce de pelote lorsqu'on la comprime dans la main. Mélangée avec de l'eau, elle en prend plus du tiers de son poids, et donne une pâte longue, homogène, élastique, non collante, extensible en nappes minces.

Lorsque la farine est d'une qualité inférieure, elle est d'un blanc mat et contient généralement plus de son que les farines de belle qualité; si on la serre dans la main, elle échappe entièrement, à moins qu'elle ne provienne de blé humide. Elle donne aussi une pâte plus ou moins courte.

L'humidité exerce sur la farine une influence fâcheuse: elle peut l'altérer au point de la rendre impropre à la panification. Les farines avariées sont ordinairement d'un blanc terne ou rougeâtre ; elles ont une odeur de moisi, quelquefois même une odeur infecte, ainsi qu'une saveur acide, amère et nauséabonde qui produit dans la gorge une sensation d'âcreté plus ou moins prononcée. L'humidité favorise aussi la formation des sporules de divers champignons qui, plus tard, se développent en abondance dans le pain, et dont l'introduction dans les voies digestives peut déterminer des accidents graves.

299. La farine normale renferme :

du gluten,
de l'amidon,
de la dextrine,
du glucose,
des sels,
de l'eau hygrométrique,
du son.

On désigne sous le nom de *gluten*, l'ensemble des substances azotées (albumine et fibrine végétales) contenues dans la farine. C'est la partie la plus importante, celle qui donne à la farine ses qualités éminemment nutritives et la rend propre à la panification. Sans le gluten, une farine ne peut donner une pâte bien levée ni un pain léger et poreux.

L'*amidon* ou matière amylacée constitue plus de la moitié et quelquefois près des trois quarts du poids de la farine. La proportion de la *dextrine* ou modification soluble de la matière amylacée s'élève, dans la farine, à quelques centièmes.

Le *glucose*, dont la farine contient également quelques centièmes, contribue à la panification par la fermentation qu'il subit dans la pâte, sous l'influence du levain.

Les *sels* qui restent à l'état de *cendres* par la calcination de la farine, ne s'élèvent pas à 2 centièmes (308).

L'*eau* hygrométrique, contenue naturellement dans les farines non humides, peut être en partie expulsée au bain-marie, dans la proportion de 12 à 15 centièmes. Si l'on chauffe la farine au bain d'huile à 160 ou 165 degrés pendant cinq à six heures, elle se déshydrate entièrement, et alors la perte d'eau peut être de 15 à 20 centièmes.

Le *son* (ligneux, matière grasse, etc.) est formé par les débris des parties corticales du blé : on peut le mettre en évidence en passant la farine à travers un tamis fin. Les farines bien blutées n'en renferment presque pas.

299 *a*. Le pain renferme évidemment les mêmes substances que la farine, seulement la panification modifie la forme du gluten et de l'amidon, de manière que ces corps ne peuvent plus être isolés mécaniquement ; de même elle altère les proportions du glucose et de la dextrine. L'addition du sel de cuisine à la pâte augmente nécessairement, pour le pain, la proportion des cendres.

Le pain renferme aussi bien plus d'eau que la farine. Le pain des boulangeries civiles de Paris présente 5/6 de mie et 1/6 de croûte ; la mie contient 45, la croûte 15, et le tout ensemble, 40 pour 100 d'eau. Le pain des munitions militaires contient 4/5 de mie, où se trouvent en moyenne 50 pour 100 d'eau, et 1/5 de croûte avec 15

pour 100 d'eau, ce qui fait pour 100 parties de ce pain, 57 parties de substance sèche et 43 parties d'eau.

On croit généralement que le *pain tendre* diffère du *pain rassis* par une plus forte proportion d'eau, et l'on attribue à une dessiccation progressive la consistance qu'il acquiert après avoir été retiré du four. Mais c'est là une erreur : la différence tient uniquement à un état moléculaire particulier; on sait, d'ailleurs, qu'en réchauffant le pain rassis on peut lui rendre les qualités du pain frais.

300. Les substances qu'on ajoute frauduleusement à la farine de blé sont :

la fécule de pommes de terre ;
les farines d'autres graminées (riz, orge, maïs, avoine, seigle);
les farines de légumineuses (féveroles, vesces, pois, haricots fèves, lentilles) ;
la farine d'ivraie ;
la farine de sarrazin ;
la farine de graine de lin ;
les substances minérales (plâtre, craie, chaux, alun, etc.).

On découvre l'addition de ces matières : par l'examen du gluten fourni par la farine ; par l'examen des eaux de lavage qui s'écoulent dans la préparation de ce gluten ; par l'examen microscopique de la farine, aidé de quelques essais chimiques ; et enfin, par la détermination des cendres qu'on obtient par la combustion de la farine suspecte.

C'est l'ensemble des résultats fournis par ces divers essais qu'il faut prendre en considération, lorsqu'il s'agit de se prononcer dans une expertise judiciaire ; un caractère isolé ne suffit pas pour accuser la fraude, et n'acquiert

de la valeur qu'autant qu'il se trouve confirmé par d'autres indices.

301. *Examen du gluten.*—Dans les essais des farines, il faut toujours isoler le gluten, afin d'en apprécier la qualité et la quantité.

A cet effet, on mélange 30 grammes de farine dans une capsule, à l'aide d'une baguette, avec 15 grammes d'eau; on malaxe ensuite la pâte, dans le creux de la main, sous un très petit filet d'eau, ou mieux, dans un bol de verre ou de porcelaine à moitié rempli d'eau. Le gluten s'obtient pour résidu dans cette opération; l'amidon et les autres parties de la farine sont entraînées par les eaux de lavage.

Le gluten de froment de bonne qualité est homogène, élastique, d'un blond jaunâtre, d'une odeur fade, et s'étale en plaques lorsqu'on le met sur une soucoupe. Si la farine a été mal fabriquée, le gluten est grenu, difficile à rassembler dans la main; il présente quelquefois ce caractère lorsque la farine a été trop échauffée pendant la mouture du grain, par l'effet d'une trop grande vitesse des meules; une semblable farine a une odeur particulière, elle sent, comme on dit, la pierre à fusil.

L'examen attentif des caractères du gluten peut souvent faire présumer si la farine de blé a été, ou non, frauduleusement mélangée avec des farines étrangères. En effet, le gluten d'un mélange, à parties égales, de blé et de *seigle* est très visqueux, noirâtre, sans homogénéité; il se désagrége, adhère en partie aux doigts, et s'étale beaucoup plus que le gluten de blé. Le gluten d'un mélange de blé et d'*orge* est désagrégé, sec, non visqueux,

d'un brun rougeâtre sale, et paraît formé de filaments vermiculés, entremêlés et tordus sur eux-mêmes. Avec un mélange, à parties égales, de blé et d'*avoine*, on obtient un gluten jaune noirâtre, offrant à sa surface un grand nombre de petits points blancs ; avec un semblable mélange de blé et de *maïs*, le gluten est jaunâtre, non visqueux, ferme, et ne s'étale pas comme le gluten de froment pur.

L'addition des farines de *légumineuses* fait perdre au gluten des céréales son liant, son élasticité, et le divise au point de le rendre susceptible de passer à travers un tamis comme l'amidon.

Le gluten d'un mélange, à parties égales, de farine de blé et de farine de *sarrasin*, est très homogène et s'obtient aussi facilement que le gluten de blé pur ; humide, il a un aspect gris noirâtre ; sec, il a une couleur noire assez foncée.

Quant aux proportions du gluten, elles varient, dans une bonne farine, suivant l'espèce de blé qui l'a fournie, suivant le climat, la nature du sol, les engrais, la température de l'année, etc. Plus une farine est riche en gluten, meilleure elle est. Les farines de première qualité donnent de 10 à 11 pour 100 de gluten sec ; les farines inférieures en donnent de 8 à 9 pour 100 à l'état humide. Tel qu'on l'obtient par le lavage de la pâte, le gluten pèse environ le triple de ce qu'il pèse à l'état sec.

301 *a. Fécule de pommes de terre.*—Pour découvrir cette substance, on peut utiliser le fait suivant : lorsqu'on triture convenablement, dans un mortier, un mélange de farine de blé et de fécule de pommes de terre, la fécule,

en raison du volume plus considérable de ses grains, s'écrase la première avant que l'amidon de blé soit atteint ; traité par l'eau, le mélange donne ensuite un liquide qui se colore en bleu par l'iode. Dans les mêmes circonstances, la farine pure donne un liquide qui ne se colore pas, ou du moins, qui prend une coloration différente par le même réactif.

L'expérience se fait de la manière suivante : On prend une certaine quantité de farine, et l'on en sépare le gluten par le procédé indiqué précédemment, en recevant les eaux de lavage dans une terrine. Après les avoir toutes recueillies, on agite bien le mélange de liquide et de parties solides en suspension, et on le verse dans un verre à pied, conique et assez haut, où on le laisse reposer environ une heure. Il se forme ainsi au fond un dépôt qu'il importe de ne pas troubler ; à l'aide d'un siphon, on décante ensuite l'eau surnageante, et, deux heures après, on aspire avec une pipette la nouvelle couche de liquide qui s'est rassemblée à la surface du dépôt, à mesure que celui-ci a pris plus de cohésion. Ce dépôt est formé de deux couches distinctes : l'une, supérieure, grise, consiste en gluten divisé et non élastique ; l'autre, inférieure, d'un blanc mat, se compose de la matière amylacée. On enlève la couche grise à l'aide d'une petite spatule ; une légère résistance, qu'il ne faudrait pas chercher à vaincre, marque la limite de la couche d'amidon. Lorsque celle-ci est devenue presque solide, on la détache du verre en appuyant légèrement le bout du doigt autour de la paroi interne, jusqu'à ce que la masse se sépare avec sa forme conique ; on la dépose alors sur un

fragment de plâtre ou de porcelaine dégourdie, où elle ne tarde pas à se sécher convenablement. Si la farine essayée est pure, le cône sera homogène ; si elle contient de la fécule, celle-ci s'étant précipitée la première, en raison de sa plus grande densité, occupera le sommet du cône. Dans ce dernier cas, en enlevant avec une spatule les différentes couches du cône et en les triturant isolément dans un mortier d'agate, d'abord avec la molette sèche, puis avec un peu d'eau froide, on obtiendra une liqueur qui, filtrée, se colorera par l'iode en bleu foncé, si elle provient des couches de fécule, ou n'en prendra qu'une teinte jaune ou rose violacé pâle, si elle provient des couches d'amidon de blé. (Si l'on triturait trop longtemps, l'amidon pourrait acquérir une divisibilité assez grande pour se colorer aussi en bleu par l'iode. Il ne faut pas non plus, pour la trituration, employer un mortier de biscuit non émaillé, dont les parois présentent trop d'aspérités saillantes.)

L'expérience précédente peut être modifiée : On peut faire passer par un tamis de soie les eaux de lavage du gluten, afin de retenir les débris de gluten et de son entraînés ; décanter la liqueur dans un vase conique dès qu'un notable dépôt s'est formé ; enlever l'eau surnageante sans attendre qu'elle se soit éclaircie ; délayer le dépôt dans de nouvelle eau, laisser reposer le mélange pendant le temps nécessaire pour qu'une portion des particules remises en suspension ait pu se précipiter, et répéter cinq ou six fois ces opérations successives sur le dépôt, de moins en moins considérable. Le dépôt le plus lent à se former ne contiendra presque que des grains

d'amidon ; le dépôt le plus prompt à se former renfermera surtout des grains de fécule; les dépôts intermédiaires seront composés de grains des deux espèces de matière amylacée. On examine chaque dépôt avec la solution d'iode.

Il est indispensable de vérifier les résultats précédents par le microscope, en s'appuyant sur ce qu'une faible dissolution de potasse n'agit pas sensiblement sur les grains d'amidon, tandis qu'elle gonfle les grains de fécule et en augmente considérablement le volume. On étend la farine suspecte en couches très minces sur le porte-objet d'un microscope, et on la délaie dans de l'eau contenant tout au plus 2 pour 100 de potasse : les grains de farine de blé n'éprouveront que peu ou point de changement, mais les grains de fécule s'étendront en plaques minces et transparentes, atteignant jusqu'à 10 et 15 fois le volume des grains d'amidon (fig. 33). On rend le phénomène encore plus sensible, en ajoutant préalablement quelques gouttes de solution d'iode au mélange desséché avec précaution ; la couleur bleue que prend alors la fécule permet d'en saisir plus facilement les contours et d'en apprécier plus sûrement le volume.

Fig. 33.

Le même procédé est applicable à la recherche de la fécule dans le pain. A cet effet, on verse sur le porte-objet du microscope deux ou trois gouttes de solution de potasse dans lesquelles on écrase un très petit fragment

de mie de pain, et l'on y ajoute un peu d'eau iodée : si le pain est falsifié, on apercevra alors des grains de fécule fortement distendus et colorés en bleu.

302. *Riz et maïs.* — La sophistication de la farine de blé par les farines de maïs et de riz peut aussi se découvrir au microscope.

On malaxe la farine suspecte sous un filet d'eau, en recevant le liquide sur un tamis serré. L'eau qui traverse le tamis laisse déposer l'amidon; on le recueille et on l'examine au microscope. Dans le cas de fraude, on découvre aisément les fragments anguleux, demi-translucides (fig. 34) que contiennent toujours les farines de riz et de maïs, et qui résultent de la juxtaposition et de la configuration polyédrique des grains amylacés dans le périsperme corné de ces fruits.

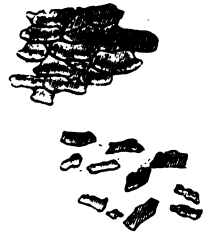


Fig. 34.

Lorsqu'on a soin de ne recueillir chaque fois que les portions d'amidon qui se déposent les premières, on peut découvrir la fraude quelque petite que soit la quantité de farine étrangère ajoutée.

Une solution très étendue de potasse caustique, étant ajoutée, en petite quantité, à la farine de maïs, lui communique une teinte jaune.

La farine de riz n'est mélangée avec celle de blé que dans des circonstances exceptionnelles ; les fraudes se font bien plus fréquemment avec de la farine de maïs.

303. *Graine de lin.* — Lorsqu'on délaie de la farine de tourteaux de graine de lin sur le porte-objet du micros-

cope, avec de l'eau contenant 14 pour 100 de potasse, on découvre un grand nombre de petits corps très caractéristiques, plus petits que les grains de fécule, d'un aspect vitreux, le plus souvent colorés en rouge, et formant ordinairement des carrés ou des rectangles très réguliers (fig. 35). Les petits fragments qui proviennent de l'enveloppe de la graine, peuvent être retrouvés dans la farine et même dans le pain de seigle contenant 1 pour 100 de farine de lin. Pour les découvrir, on écrase un très petit morceau de mie de pain, ou on délaie un peu de farine blutée, sur le porte-objet du microscope, dans quelques gouttes d'une solution de potasse.

Fig. 35.

Il convient de confirmer l'indication du microscope par l'expérience suivante : On laisse tremper une cinquantaine de grammes de la farine suspecte dans l'éther pendant deux à trois heures ; on filtre la liqueur éthérée et on l'évapore à siccité. Le résidu qui contient l'huile de seigle et l'huile de lin, est ensuite traité par une solution de protonitrate de mercure, obtenue en dissolvant à froid du mercure dans un excès d'acide nitrique. Par l'action de la solution mercurielle, l'huile de seigle se prend en une masse solide d'un beau rouge. On lave celle-ci avec de l'eau, pour enlever le sel mercuriel, et on la traite par une petite quantité d'alcool à 36 degrés bouillant; on décante la liqueur alcoolique bouillante, et on l'évapore; le nouveau résidu qu'on

obtient ainsi, est en grande partie composé d'huile de lin.

304. *Sarrasin.* — La farine mélangée avec du sarrasin est moins veloutée, moins douce au toucher, plus sèche, moins adhérente aux doigts, d'une saveur moins agréable et plus âcre que la farine de froment pur. On y remarque çà et là des particules noirâtres dues à des fragments du périsperme du sarrasin. Elle est d'un blanc terne et sale, ne se pelotonne pas autant que la farine de blé pure, et passe plus facilement par le tamis.

Le gluten d'une farine sophistiquée par du sarrasin est gris et même noir (301). Si l'on examine au microscope l'amidon déposé dans les eaux de lavage, on y remarque des agglomérats de matière amylacée, à formes polyédriques et analogues à ceux du maïs (fig. 34).

305. *Ivraie.* — L'introduction de l'ivraie dans la farine de blé peut gravement compromettre la santé publique.

Cette fraude peut se reconnaître au moyen de l'alcool. On met la farine suspecte en digestion avec de l'alcool à 35 degrés ; plus la farine est pure, plus l'alcool reste limpide ; il ne prend qu'une couleur paille plus ou moins foncée, suivant que la farine renferme plus ou moins de péricarpe de blé, échappé au blutage ; l'alcool dissout ainsi une résine particulière, mais la saveur de la solution n'est pas désagréable. Lorsque, au contraire, on fait digérer l'alcool avec de la farine mêlée de graine d'ivraie, il prend aussitôt une couleur verdâtre, qui se fonce peu à peu ; la saveur de cette teinture alcoolique est astringente et nauséabonde. Évaporée à siccité, la teinture

laisse une résine jaune verdâtre, dont la saveur désagréable est encore plus prononcée.

306. *Légumineuses.* — Les farines de lentilles et de vesces, en raison de leur couleur brune, ne peuvent guère être ajoutées qu'à des farines de blé de qualité inférieure. Au contraire, les farines de féveroles, ainsi que celles de haricots et de pois, dont la teinte vert d'eau se perd aisément au sein d'une masse considérable de matière blanche, s'associent bien à toute espèce de farine de blé, tant que leur proportion est inférieure à 5 pour 100 ; au delà de cette limite, la blancheur, l'odeur et la saveur des farines en sont altérées. Celles-ci perdent alors la faculté de se pelotonner par la pression de la main, fournissent des pâtes grasses, douces au toucher et comme savonneuses ; parfois même, comme avec la farine de haricots, elles deviennent impropres à une panification régulière. Ce n'est donc que dans une faible proportion qu'on peut mélanger les farines de légumineuses avec les farines de blé.

Pour peu que cette proportion s'élève, les farines exhalent une odeur caractéristique (surtout pour les haricots et les pois), lorsqu'on les délaie dans un peu d'eau bouillante.

Voici comment on procède pour découvrir les mélanges de légumineuses : la farine suspecte est mise en pâte, enveloppée d'un linge, et malaxée sous un filet d'eau. On prend note, dans cette opération, s'il y a lieu, de l'odeur de la masse, de l'aspect gras de la pâte, de l'état savonneux des eaux de lavage, du peu d'éclat, de ténacité et de plasticité du résidu de gluten. Les eaux de la-

vage ayant été recueillies, on les agite pour remettre en suspension le dépôt qui s'y est formé ; on passe le mélange liquide par un tamis de soie, afin de retenir les débris de gluten, et on le partage en deux portions.

L'une de ces portions est abandonnée à elle-même à la température de 18 ou 20 degrés, afin qu'elle entre en fermentation. Si le mélange liquide, privé de gluten, ne renferme pas de farine de légumineuses, il n'éprouvera, dans ces circonstances, que la fermentation lactique, et ne dégagera que l'odeur du lait aigri. Si, au contraire, le même mélange contient des légumineuses, il éprouvera, dans les mêmes circonstances, la fermentation putride, et exhalera l'odeur du fromage pourri.

L'autre portion du mélange liquide est soumise au traitement suivant : on l'étend d'eau, afin de faciliter la précipitation des particules en suspension, et on abandonne au repos. Quand le dépôt s'est formé, on décante la liqueur surnageante, on la filtre et l'on y cherche la *légumine* de la manière suivante : on concentre la liqueur avec précaution jusqu'à ce qu'on voie se former à la surface une pellicule jaunâtre et translucide ; on laisse refroidir et l'on filtre de nouveau pour séparer les quelques flocons d'albumine coagulée que donnent toutes les farines , puis on y verse, goutte à goutte, un très léger excès d'acide acétique. Pour peu qu'il y ait de la légumine, il se produit alors un dépôt blanc et floconneux, lequel, recueilli et lavé, présente les caractères suivants : au microscope, il apparaît sous la forme de lamelles à bords échancrés ; il est sans odeur ni saveur ; par la dessiccation, il acquiert la dureté et la translucidité de la corne ;

il n'est pas coloré par l'eau iodée ; il est insoluble dans l'alcool, et l'eau ; l'eau bouillante ne le rend pas gélatineux ; il est fort soluble dans la potasse aqueuse et dans l'ammoniaque, et les solutions sont précipitées par les acides chlorhydrique, nitrique, acétique, oxalique et citrique ; par une ébullition prolongée dans l'eau, il perd sa solubilité dans l'ammoniaque.

Reste encore à examiner au microscope le dépôt qui s'est formé dans les eaux de lavage du gluten. La nature caractéristique de la substance cellulaire contenue dans les farines de légumineuses permet de distinguer celles-ci des farines de céréales. Les observations microscopiques se font de la manière suivante : après avoir partagé en deux portions très inégales le dépôt des eaux de lavage, on examine directement la portion la moins considérable. On la délaie avec précaution sur des lames de verre : avec de l'eau ordinaire, pour en saisir l'aspect général ; avec de l'eau iodée, qui, colorant les globules d'amidon, laisse incolore le tissu qui les enveloppe à la manière d'un réseau à mailles hexagonales (fig. 36); avec quelques gouttes d'eau contenant 10 pour 100 de potasse, de manière à dissoudre également la matière amylacée et à ne laisser intact que le tissu réticulé ; et enfin avec de l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau, de manière à se débarrasser aussi de l'amidon.

Fig. 36.

La portion la plus considérable du dépôt des eaux de lavage est, à plusieurs reprises, mise en suspension dans

l'eau, puis abandonnée au repos le temps nécessaire pour que les grains amylacés les plus volumineux puissent se précipiter ; le dépôt le plus prompt à se former est ensuite examiné au microscope. Les grains amylacés des légumineuses se rapprochent, par la forme et le volume, des grains de fécule ; lorsqu'ils sont imprégnés d'eau, ils laissent, pour la plupart, apercevoir tantôt une simple fente longitudinale dirigée dans le sens de leur grand axe, tantôt une double fente se croisant de manière à simuler une sorte d'étoile. Les particules qui restent le plus longtemps en suspension dans l'eau se composent principalement des débris du tissu cellulaire, de sorte que c'est là surtout qu'il faut chercher celui qui peut provenir des légumineuses.

On peut aussi découvrir directement dans la farine suspecte le tissu cellulaire particulier aux légumineuses, en l'examinant au microscope, après l'avoir délayée dans la potasse caustique. Mais ce moyen n'est pas applicable au pain.

307. Si l'on croit avoir trouvé, à l'aide du microscope, le tissu réticulé propre aux légumineuses, on peut confirmer ces indications par quelques essais chimiques que nous allons indiquer.

Les *fèves*, les *fèveroles* et les *lentilles* renferment, dans leurs enveloppes, un tannin ayant la propriété de communiquer une teinte noire ou verte aux sels de fer ; le blé, les haricots et les pois ne renferment pas ce tannin. La coloration du sulfate de fer (sel ferroso-ferrique) devient surtout évidente si l'on délaie, dans la solution de ce sel, le son resté sur le tamis de soie par lequel on a passé la farine.

Lorsqu'on délaie sur un fond blanc, dans le sulfate de fer, une petite quantité de la farine suspecte, de manière à en faire une bouillie épaisse, on remarque les effets suivants : la farine de blé pure ne prend qu'une légère teinte jaune ; la farine de haricots se colore en jaune orangé pâle ; la farine de féveroles prend une légère teinte vert-bouteille. Cette dernière coloration est encore sensible, à l'intensité près, avec un mélange de 10 pour 100 de féveroles.

Les farines de *féveroles* et de *vesces* prennent une belle couleur rouge sous l'influence d'un dégagement successif d'acide nitrique et d'ammoniaque ; les autres farines restent incolores ou ne jaunissent que légèrement par le même traitement. Pour faire l'expérience, on enduit d'une couche de farine le bord intérieur d'une capsule de porcelaine ; on verse de l'acide nitrique au fond de la capsule, et on le vaporise de manière à exposer la farine à l'action de la vapeur. Quand une partie de la farine est devenue jaune, on remplace l'acide par de l'ammoniaque, et on l'abandonne à l'air. Dans le cas d'un mélange de féveroles ou de vesces, on obtient, par ce moyen, des taches rouges, toujours visibles à la loupe, et dont le nombre varie suivant la proportion du mélange.

Pour reconnaître les mêmes légumineuses dans le pain, il faut, autant que possible, isoler le principe qui produit la coloration. A cet effet, on traite le pain par l'eau froide et l'on jette ensuite la bouillie sur le tamis ; par le repos, la liqueur passée se sépare en deux couches : la couche supérieure, décantée et évaporée convenablement, est à épuiser par l'alcool ; la solution alcoolique, évaporée à

son tour, laisse, sur les bords de la capsule, une couche d'une substance extractive ; c'est celle-ci qu'on soumet au traitement successif de l'acide nitrique et de l'ammoniaque. Si le pain a été préparé avec de la farine frelatée, la matière extractive prend partiellement une belle coloration rouge; celle-ci ne se présente jamais avec du pain de froment pur.

Ajoutons que les farines de *féveroles*, de *vesces* et de *lentilles* donnent par le traitement au bain-marie, avec de l'acide chlorhydrique étendu de 3 ou 4 fois son volume d'eau, un résidu de tissu cellulaire fortement coloré en rouge lie de vin. Les farines de blé, de haricots et de pois ne donnent ainsi qu'un résidu incolore. (Il faut, bien entendu, faire l'expérience sur le dépôt formé dans les eaux de lavage de ces farines.)

308. *Cendres des farines et du pain.* — La farine de froment blutée donne, par l'incinération, un résidu dont la quantité n'atteint pas 2 pour 100. Ce résidu est sec, fritté, non déliquescent ; traité par l'eau distillée, il donne une solution légèrement alcaline au papier de tournesol ; il se compose en plus grande partie de phosphates à base de potasse, de soude et de magnésie, avec de petites quantités de chaux et d'oxyde de fer, ainsi que de sulfates et de silice.

Les farines de légumineuses donnent des cendres dont les proportions sont généralement supérieures de 1 ou de 2 centièmes aux proportions des cendres de la farine de froment; cependant cette différence est trop faible pour accuser les fraudes d'une manière certaine.

Mais voici un fait plus concluant : les cendres de la

farine de froment contiennent les phosphates alcalins à l'état de sels bibasiques (pyrophosphates) dont la solution aqueuse donne, avec le nitrate d'argent, un précipité parfaitement *blanc*, qu'une exposition de plusieurs jours à la lumière ne colore pas.

Les légumineuses, au contraire, contiennent les alcalis et l'acide phosphorique dans une proportion telle que l'incinération donne toujours pour résidu des phosphates alcalins tribasiques, dont la solution précipite le nitrate d'argent en jaune ; de plus, les légumineuses renferment toujours de petites quantités de chlorures. Lors donc qu'on ajoute du nitrate d'argent à la solution des cendres d'une farine contenant une proportion notable de légumineuses, on obtient un précipité *jaune pâle*, composé d'un mélange de chlorure et de phosphate d'argent tribasique ; ce précipité finit par se colorer en violet à la lumière, en même temps que la liqueur surnageante prend une teinte vineuse. La présence des phosphates alcalins tribasiques dans la cendre des légumineuses la rend également très déliquescente et alcaline.

309. La détermination des cendres d'une farine suspecte a aussi pour but de mettre en évidence l'addition des *substances minérales*. Sous ce rapport, l'incinération directe d'un certain poids de farine donne immédiatement un résultat certain, en indiquant si le chiffre des cendres est égal ou supérieur à la quantité normale.

Si la proportion des cendres dépasse le chiffre normal, il faut trouver la substance qui donne cet excédant.

Les *os moulus* se découvrent de la manière suivante : On commence par séparer le gluten de la farine suspecte,

en recevant les eaux de lavage dans un vase conique ; la matière minérale, se précipitant la première, vient alors occuper le fond du vase. Après quelques heures de repos, on décante le liquide, on enlève avec soin le dépôt conique et on le dessèche. Le sommet du cône est mis à part et incinéré. Si les cendres renferment de la terre d'os (phosphate et carbonate de chaux), elles feront effervescence avec l'acide chlorhydrique ou nitrique ; leur solution précipitera en blanc par l'ammoniaque et l'oxalate d'ammoniaque ; le précipité blanc produit par l'oxalate d'ammoniaque, étant calciné au rouge dans un creuset, donnera de la chaux vive, brunissant le papier de curcuma.

Le *sable* se trouve en délayant la farine dans l'eau ; une matière grenue, croquant sous la dent, insoluble dans les acides, se précipitera immédiatement au fond du vase.

La *craie*, la *magnésie carbonatée*, les *cendres végétales* (ces dernières sont ajoutées aux farines pour favoriser l'élévation de la pâte et la cuisson du pain), les carbonates en général se reconnaissent à l'effervescence que les acides produisent dans les eaux de lavage du gluten. Si la base du carbonate est la chaux, la solution acide donnera, avec l'oxalate d'ammoniaque, un précipité blanc, soluble dans l'acide nitrique ; si la base est la magnésie, le phosphate de soude ammoniacal formera un précipité blanc grenu ; si la base est la potasse, celle-ci formera un précipité jaune-serin avec le bichlorure de platine. L'addition des cendres végétales se reconnaît aussi à l'alcalinité prononcée de la farine délayée dans l'eau.

La *chaux* libre communique également à la farine une forte réaction alcaline ; les eaux de lavage de la pâte donnent une liqueur qui, filtrée, précipite du carbonate de chaux par les carbonates alcalins.

Le *plâtre* se découvre en faisant bouillir dans de l'eau acidulée une petite quantité de la farine suspecte : le liquide filtré donne alors les réactions caractéristiques de la chaux (avec l'oxalate d'ammoniaque) et de l'acide sulfurique (avec le chlorure de baryum). On peut aussi calciner la farine dans un creuset couvert, de manière à la charbonner et à transformer le sulfate en sulfure : quelques gouttes d'acide chlorhydrique, versées sur le résidu, en dégagent alors de l'hydrogène sulfuré, et la liqueur acide filtrée présente les réactions des sels de chaux.

L'*alun* est quelquefois ajouté aux farines en petite quantité (moins de 1 pour 100) pour les rendre plus blanches. Il suffit, pour découvrir ce sel, de triturer la farine avec de l'eau distillée, et de chercher, dans la liqueur filtrée, l'acide sulfurique par le chlorure de baryum et l'alumine par la potasse ; d'ailleurs, la saveur légèrement astringente de la liqueur filtrée trahit également la présence de l'alun.

310. On arrive, par des procédés semblables aux précédents, à découvrir dans le pain les substances minérales ajoutées par fraude à la farine qui a servi à le fabriquer.

Le *sulfate de cuivre* est aussi à prendre en considération dans l'analyse des cendres du pain. Il est reconnu, en effet, qu'il suffit de l'addition, à la pâte, d'une très

minime quantité de ce sel pour donner une belle apparence au pain fabriqué avec des farines avariées ou de mauvaise qualité ; mais les sels de cuivre étant vénéneux, cette pratique est évidemment répréhensible. Rien n'est, d'ailleurs, plus facile que de découvrir le cuivre.

Quelquefois, si la proportion du sel de cuivre n'est pas trop faible, on le trouve déjà en arrosant d'une solution de ferrocyanure de potassium la mie du pain suspect : on voit alors s'y former des taches rouges ou brunes, dues à du ferrocyanure de cuivre.

L'incinération de 200 gr. de pain permet de mettre en évidence les moindres traces du métal vénéneux. On traite la cendre par l'acide nitrique, et l'on évapore le mélange à siccité jusqu'à ce qu'il ait pris la consistance d'une pâte poisseuse ; on y ajoute alors de l'eau distillée, et l'on filtre. Dans la liqueur filtrée, on verse un excès d'ammoniaque, puis quelques gouttes de sous-carbonate d'ammoniaque ; on filtre de nouveau et l'on concentre, par l'évaporation, la liqueur filtrée, après l'avoir légèrement acidulée par l'acide nitrique. La solution qu'on obtient ainsi donne, avec le ferrocyanure de potassium jaune et le sulfhydrate d'ammoniaque, les réactions caractéristiques des sels de cuivre.

Essais des huiles grasses.

311. La différence de prix des huiles occasionne dans le commerce des fraudes fréquentes : ainsi l'huile d'olive destinée à la table est mélangée avec des huiles de moindre valeur, telles que les huiles d'œillette, de sésame ou d'a-

rachide ; l'huile d'olive pour fabrique est falsifiée avec l'huile de colza ; l'huile de colza elle-même est additionnée d'huile d'œillette, de cameline, de lin, et le plus souvent d'huile de baleine ; l'huile de chènevis est fraudée avec de l'huile de lin, ordinairement d'un prix moins élevé, etc.

On n'a que des moyens très imparfaits de reconnaître ces falsifications. Les méthodes qu'on emploie pour cela sont fondées : sur les différences de densité des huiles grasses ; sur la réaction qu'elles présentent avec l'acide hyponitrique qui a la propriété de solidifier l'oléine ; sur le dégagement de chaleur plus ou moins considérable qu'elles occasionnent au contact de l'acide sulfurique concentré ; sur les changements de coloration et de consistance qu'elles éprouvent par l'action des acides et des alcalis.

312. **Emploi de l'aréomètre.** — On a proposé de distinguer les huiles grasses en prenant leurs densités à l'aide d'un aréomètre (dit *oléomètre*) à réservoir cylindrique très grand, et à tige très longue portant inscrites les densités depuis 0,8 jusqu'à 0,94 pour la température de 15 degrés ; à chaque densité correspond une huile commerciale, à 0,917 l'huile d'olive, à 0,925 l'huile d'œillette, à 0,939 l'huile de lin, etc. L'alcoomètre centésimal ordinaire peut servir pour ces déterminations. Cependant les densités de beaucoup d'huiles sont évidemment trop rapprochées pour que l'aréomètre fournisse des indications précises, et d'ailleurs on n'a pas encore prouvé que les huiles de même origine présentent réellement cette constance de densité que ce procédé leur suppose,

et qui n'est propre qu'aux composés chimiques définis.

Sans doute, la détermination de la densité d'une huile suspecte peut être utile comme renseignement, surtout quand la question est limitée à certaines huiles : il est reconnu, par exemple, que l'huile d'œillette est toujours plus dense que l'huile d'olive pure ou l'huile d'amandes douces. Mais le chiffre de la densité ne peut jamais être invoqué comme une preuve certaine de la fraude.

313. **Action de l'acide hyponitrique.** — L'oléine des huiles grasses étant chimiquement différente du principe liquide des huiles siccatives, on peut, pour reconnaître les mélanges de ces deux classes d'huiles, avoir recours à l'action particulière que l'acide hyponitrique exerce sur l'oléine : celle-ci, en effet, se solidifie sous l'influence de cet agent, en se transformant en *élaïdine*, tandis que le principe liquide des huiles siccatives ne se concrète pas dans les mêmes circonstances.

Cette différence permet surtout de reconnaître la pureté de l'huile d'olive.

Lorsqu'on bat l'huile d'olive pure avec le douzième de son poids d'une solution de mercure dans l'acide nitrique concentré (cette solution dégage de l'acide hyponitrique), l'huile se solidifie complétement après une ou deux heures de contact avec le mélange acide, tandis que l'huile d'œillette et les huiles siccatives, en général, restent toujours liquides. Si l'huile d'olive est mélangée avec une de ces huiles, sa solidification est retardée, et elle l'est d'autant plus que la proportion de l'huile étrangère y est plus considérable.

Pour faire ce genre d'essais, il est préférable d'em-

ployer de l'acide nitrique, additionné d'acide hyponitrique; on agite 2 ou 3 centièmes de ce mélange avec l'huile d'olive qu'on suppose altérée, et l'on fait la même opération sur de l'huile d'olive parfaitement pure, dans un flacon de même dimension. On abandonne ensuite l'essai dans une cave ou dans un lieu dont la température soit assez basse (à 10 degrés au moins), et l'on observe avec soin le moment où l'huile est assez épaisse pour qu'on puisse renverser les flacons sans qu'il en coule rien. Si l'échantillon qu'on essaie est pur, il se solidifiera en même temps que l'huile servant de comparaison ; s'il est additionné d'un centième seulement d'huile d'œillette, il se solidifiera 40 minutes seulement après, et même plus tard encore dans le cas d'une addition plus forte.

Il est évident que le procédé précédent n'est pas applicable aux mélanges de l'huile d'olive avec d'autres huiles grasses non siccatives, car l'oléine de celles-ci se solidifie également sous l'influence de l'acide hyponitrique.

314. **Dégagement de chaleur par le mélange des huiles avec l'acide sulfurique.** — Lorsqu'on traite les diverses huiles grasses par l'acide sulfurique concentré, on observe des différences assez marquées dans l'élévation de la température au moment du mélange. Pour rendre les résultats comparables, il faut avoir soin d'opérer dans des conditions absolument identiques. En effet, l'élévation de température dépend, non-seulement de l'action chimique particulière à l'huile employée, mais encore d'une foule de circonstances étrangères, telles que la proportion et le degré de concentration de l'acide, la température des deux liquides avant le mélange, la durée

de la mixtion, la nature propre du vase et, par suite, sa capacité calorifique, etc.

On a remarqué que les huiles siccatives, au contact de l'acide sulfurique concentré, s'échauffent toujours bien plus que les huiles grasses non siccatives, et donnent même lieu à un dégagement d'acide sulfureux.

Pour faire ces essais, on peut opérer sur 15 grammes d'huile et d'acide. Après avoir noté la température des deux liquides, on les pèse dans un petit vase de verre, on les mêle en les agitant vivement avec un bon thermomètre, et l'on observe attentivement l'élévation maximum de la température. En opérant dans les conditions indiquées, on obtient à peu près les chiffres suivants pour l'élévation de la température, c'est-à-dire pour la différence entre la température initiale de l'huile et la température qu'elle présente après sa mixtion avec l'acide :

		ÉLÉVATION DE LA TEMPÉRAT.
Huile d'olive, avec l'acide sulfurique monohydraté	.....	37°7
— d'amandes douces	id.	40°3
— de navette	id.	55°0
— d'œillette	id.	70°5
— de navette avec un acide sulfurique (1) contenant 90 pour 100 d'acide monohydraté	.....	37°2
— de lin	id.	74°0.

On voit, par le tableau précédent, que l'*huile d'œillette* donne une élévation de température de 70 degrés, tandis

(1) L'acide sulfurique monohydraté entièrement pur attaque si vivement l'huile de lin, que la température du mélange dépasse 100°, et que les décompositions qui en résultent entraînent, dans chaque expérience, des variations de plus de 30°.

qu'avec l'*huile d'olive* pure cette élévation ne va pas au delà de 37°,7.

Lorsqu'on fait la même expérience sur des mélanges d'huile d'œillette et d'huile d'olive, on trouve que l'élévation de température est comprise entre les deux chiffres précédents, et qu'elle est en raison directe de la proportion de l'huile d'œillette contenue dans le mélange. Ainsi, terme moyen :

10 pour 100 d'huile d'œillette	donnent	une	élévation de	40°5
20	—	—	—	44°0
50	—	—	—	55°0
80	—	—	—	64°0

Des résultats semblables s'obtiennent avec des mélanges d'*huile de lin* et d'*huile de navette*. On a vu plus haut que l'huile de lin pure, par son mélange avec un acide de 90 centièmes, donne un accroissement de température de 74 degrés, tandis que cet accroissement n'est que de 37 degrés pour l'huile de navette. Or, dans les mélanges de ces deux huiles, l'élévation de la température est inversement proportionnelle à la quantité d'huile de navette. En effet,

5 pour 100 d'huile de navette	donnent	une	élévation de	73°0
10	—	—	—	70°0
15	—	—	—	67°0
20	—	—	—	645

315. **Coloration des huiles par l'acide sulfurique.** — Les huiles renferment très souvent de petites quantités de matières qui leur communiquent la propriété de se colorer d'une manière particulière au contact de l'acide sulfurique. Ces effets de coloration peuvent varier suivant la concentration de l'acide.

a. Acide sulfurique d'une densité de 1,475. — On agite 1 volume d'acide avec 5 volumes d'huile, jusqu'à ce que le mélange soit complet, et on laisse reposer le tout pendant cinq minutes.

Ne se colorent pas :

Huile de saindoux (elle devient d'un blanc sale).
— d'arachide.
— d'œillette.
— de colza.
— de ricin.

Prennent une coloration :

Huile de cachalot } rougeâtre.
— de dauphin }
— de foie de morue, cramoisie.
— de pied de bœuf, jaunâtre.
— d'olive }
— de Gallipoli } verdâtre.
— de sésame }
— de lin, verte.
— de chènevis, vert foncé.
— de noix, brunâtre.

Les effets de coloration sont surtout marqués pour l'*huile de lin* et l'*huile de chènevis ;* l'addition de ces huiles, dans la proportion de 10 pour 100, à d'autres huiles, se découvre aisément par la teinte verte qu'elles leur communiquent.

La coloration rouge des *huiles de poisson*, par le même réactif, est assez tranchée pour qu'on les reconnaisse dans d'autres huiles, même en proportion minime ; c'est surtout au point de contact de l'acide avec l'huile que la coloration devient visible.

b. Acide sulfurique d'une densité de 1,530. — On opère le mélange comme précédemment.

Se colorent légèrement :

Huile de saindoux, blanc sale.
— de pied de bœuf, blanc légèrement brunâtre.
— d'olive, vert jaunâtre.
— de sésame, blanc sale verdâtre.
— d'arachide } blanc sale.
— d'œillette } blanc sale.
— de ricin } blanc sale.
— de colza, rose.

Prennent une coloration marquée :

Huile de cachalot } rouge.
— de dauphin } rouge.
— de foie de morue, cramoisie.
— de Gallipoli } grise.
— de noix } grise.
— de chènevis, gris intense.
— de lin, gris sale.

Comme les *huiles de chènevis*, de *lin*, de *poisson*, de *Gallipoli* et de *noix* prennent une couleur tranchée, on peut les découvrir dans d'autres huiles.

c. Acide sulfurique d'une densité de 1,635. — On opère le mélange comme précédemment.

Ne sont pas colorées :

Huile d'œillette.
— de sésame.
— de ricin.

Prennent une coloration distincte :

Huile de cachalot } rouge brunâtre très foncé.
— de dauphin } rouge brunâtre très foncé.
— de foie de morue } rouge brunâtre très foncé.

— de saindoux — de pied de bœuf	brune.
— d'olive (pâle) — de chènevis (intense) — de lin	verte.
— de Gallipoli — de colza — de noix — d'arachide	brune.

On remarque que l'acide sulfurique de 1,635 donne des réactions très tranchées, fort différentes de celles qu'on obtient avec un acide moins concentré. Il permet de découvrir l'*huile de colza* ou l'*huile de noix* dans l'huile d'olive, ainsi que l'*huile de poisson* dans l'huile de pied de bœuf, lorsque les additions s'élèvent au moins à 10 pour 100.

Un acide sulfurique plus concentré encore ne peut guère servir à produire ces effets de coloration, car il commence à carboniser les huiles.

316. **Coloration des huiles par l'acide nitrique.** — Cet acide produit aussi des effets différents suivant sa concentration.

a. Acide nitrique d'une densité de 1,180. — On agite 1 volume de cet acide avec 5 volumes d'huile, et l'on observe les effets après cinq minutes de repos.

Ne sont pas colorées :

Huile de poisson.
— d'arachide.
— de saindoux.
— de colza.
— d'œillette.
— de ricin.

Sont colorées :

Huile de baleine, jaunâtre.
— de dauphin, rose.
— de pied de bœuf, jaunâtre.
— d'olive } verdâtre
— de Gallipoli }
— de chènevis, vert sale.
— de noir } jaune.
— de lin }
— de sésame, jaune orangé.

La coloration verte, particulière à l'*huile de chènevis*, permet de découvrir celle-ci dans l'huile de lin. L'huile d'olive prend aussi une teinte verte, mais d'une nuance si différente qu'elle ne peut pas être confondue avec la teinte produite par l'huile de chènevis.

b. Acide nitrique d'une densité de 1,220. — On opère le mélange comme précédemment.

Ne sont pas colorées :

Huile de foie de morue.
— de saindoux.
— d'arachide.
— de colza.
— de ricin.

Sont colorées :

Huile de baleine, jaune clair.
— de dauphin, rougeâtre.
— de pied de bœuf, jaunâtre.
— d'œillette, rouge jaunâtre.
— de noix } rouge.
— de sésame }
— d'olive } verdâtre.
— de Gallipoli }

Huile de chènevis, vert brunâtre.
— de lin, jaune.

Les colorations produites par les *huiles de chènevis*, de *sésame*, de *noix* et de *dauphin*, sont assez tranchées pour permettre d'en reconnaître 10 pour 100 dans d'autres huiles.

c. Acide nitrique d'une densité de 1,330. — On opère comme précédemment.

Ne sont pas colorées :

Huile d'arachide.
— de colza.
— de ricin.

Sont colorées :

Huile de baleine } rouge.
— de dauphin } rouge.
— de foie de morue } rouge.
— de pied de bœuf, jaune très pâle.
— de saindoux, brun clair.
— d'œillette, rouge.
— de noix } rouge foncé.
— de sésame } rouge foncé.
— d'olive } vert pâle.
— de Gallipoli } vert pâle.
— de chènevis, brun verdâtre.
— de lin, vert devenant brun.

Les colorations précédentes permettent de découvrir plusieurs falsifications, par exemple celle de l'huile d'olive par 10 pour 100 d'*huile de sésame* ou de *noix*.

317. **Coloration par la soude caustique.**—On ajoute 1 volume d'une solution de soude (d'une densité de 1,34) à 5 volumes d'huile, en mélangeant le mieux possible, et l'on chauffe le mélange jusqu'à l'ébullition.

Sont colorées :

Huile de baleine, jaunâtre.
— de dauphin, rose.
— de pied de bœuf, jaunâtre.
— d'olive } verdâtre
— de Gallipoli }
— de chènevis, vert sale.
— de noir } jaune.
— de lin }
— de sésame, jaune orangé.

La coloration verte, particulière à l'*huile de chènevis*, permet de découvrir celle-ci dans l'huile de lin. L'huile d'olive prend aussi une teinte verte, mais d'une nuance si différente qu'elle ne peut pas être confondue avec la teinte produite par l'huile de chènevis.

b. Acide nitrique d'une densité de 1,220. — On opère le mélange comme précédemment.

Ne sont pas colorées :

Huile de foie de morue.
— de saindoux.
— d'arachide.
— de colza.
— de ricin.

Sont colorées :

Huile de baleine, jaune clair.
— de dauphin, rougeâtre.
— de pied de bœuf, jaunâtre.
— d'œillette, rouge jaunâtre.
— de noix } rouge.
— de sésame }
— d'olive } verdâtre.
— de Gallipoli }

Huile de chènevis, vert brunâtre.
— de lin, jaune.

Les colorations produites par les *huiles de chènevis*, de *sésame*, de *noix* et de *dauphin*, sont assez tranchées pour permettre d'en reconnaître 10 pour 100 dans d'autres huiles.

c. Acide nitrique d'une densité de 1,330. — On opère comme précédemment.

Ne sont pas colorées :

Huile d'arachide.
— de colza.
— de ricin.

Sont colorées :

Huile de baleine } rouge.
— de dauphin } rouge.
— de foie de morue } rouge.
— de pied de bœuf, jaune très pâle.
— de saindoux, brun clair.
— d'œillette, rouge.
— de noix } rouge foncé.
— de sésame } rouge foncé.
— d'olive } vert pâle.
— de Gallipoli } vert pâle.
— de chènevis, brun verdâtre.
— de lin, vert devenant brun.

Les colorations précédentes permettent de découvrir plusieurs falsifications, par exemple celle de l'huile d'olive par 10 pour 100 d'*huile de sésame* ou de *noix*.

317. **Coloration par la soude caustique.**—On ajoute 1 volume d'une solution de soude (d'une densité de 1,34) à 5 volumes d'huile, en mélangeant le mieux possible, et l'on chauffe le mélange jusqu'à l'ébullition.

Ne se colorent pas ou se colorent à peine :

Huile de pied de bœuf, blanc sale légèrement jaunâtre.
— de saindoux, blanc rosé.
— de colza, } blanc sale jaunâtre.
— d'œillette, } blanc sale jaunâtre.
— de noix, } blanc sale jaunâtre.
— de sésame, } blanc sale jaunâtre.
— de ricin, } blanc.
— d'arachide, } blanc.
— de Gallipoli, } jaunâtre.
— de ricin, } jaunâtre.

Prennent une coloration prononcée :

Huile de dauphin, } rougeâtre.
— de cachalot, } rougeâtre.
— de foie de morue, } rougeâtre.
— de chènevis, jaune brunâtre, épaisse.
— de lin, jaune, fluide.

La soude caustique de la concentration indiquée est particulièrement utile pour distinguer les *huiles de poisson* par la coloration rouge qu'elle leur communique. On peut aussi consulter le tableau précédent lorsqu'il s'agit non de découvrir une falsification, mais de s'assurer de la nature de l'huile elle-même. Ainsi l'*huile de chènevis* acquiert une teinte rouge brun, et devient si épaisse que le vase qui la renferme peut être renversé sans rien perdre de son contenu, tandis que l'*huile de lin* prend une couleur jaune beaucoup plus brillante et reste fluide ; l'*huile d'arachide* donne une masse blanche et devient solide par l'addition de l'alcali ; les *huiles de Gallipoli* et de *colza* se comportent de même ; les autres huiles restent fluides.

Lorsqu'on a recours, dans les essais des huiles, aux

phénomènes de coloration que nous venons de résumer, il faut user de beaucoup de circonspection et ne jamais se prononcer sans avoir fait les mêmes expériences sur des échantillons d'huile sur la pureté et l'origine desquels on ait une entière certitude.

VI.

ANALYSE DES MATIÈRES ANIMALES.

318. Il n'est guère possible, dans l'état de la science, de donner, pour les matières animales, une méthode d'analyse qualitative qui soit aussi générale et aussi rigoureuse que celle qu'on emploie pour les substances minérales. Le plus souvent, pour mettre en évidence les substances animales, on est obligé de les isoler et d'étudier ensuite leurs caractères à l'aide du microscope et des réactifs chimiques. Dans quelques cas seulement on peut suivre une marche plus générale.

CARACTÈRES DES PRINCIPALES SUBSTANCES ANIMALES.

319. **Matières albuminoïdes.** — Ces matières, très répandues dans les liquides et dans les parties solides de l'organisme animal, comprennent l'*albumine*, la *fibrine* et la *caséine*. Elles sont toutes composées de carbone, d'hydrogène, d'azote, d'oxygène et de soufre, dans des proportions peu différentes; on y trouve également du phosphore, probablement à l'état de phosphate.

Elles sont toutes amorphes, et se décomposent par la distillation, en dégageant des produits ammoniacaux et de l'hydrogène sulfuré.

Elles se présentent sous deux modifications, l'une so-

luble, l'autre insoluble. On sait, par exemple, que l'albumine qui, en dissolution dans l'eau, forme le blanc d'œuf, est coagulée par la chaleur et devient ainsi entièrement insoluble dans le même liquide; cette coagulation ne change pas la composition de l'albumine. Ce passage d'une modification à l'autre ne s'effectue pas de la même manière pour toutes les substances albuminoïdes : il a lieu tantôt par l'ébullition du liquide qui les renferme, tantôt par l'addition d'un acide minéral, tantôt déjà d'une manière spontanée.

Les matières albuminoïdes présentent plusieurs réactions caractéristiques :

Les *alcalis caustiques* les dissolvent; si l'on sature la solution par l'acide acétique, il se forme un précipité gris, floconneux, accompagné d'un dégagement d'hydrogène sulfuré; en même temps on trouve alors de l'acide phosphorique dans la liqueur.

L'*acide chlorhydrique* concentré et bouillant les dissout, en prenant une teinte violacée. Cette réaction est surtout tranchée avec l'albumine.

L'*acide nitrique* concentré les colore en jaune.

L'*iode* leur communique également une coloration jaune, qui est surtout caractéristique quand on observe la réaction au microscope.

Le *nitrate de mercure* (obtenu par la dissolution du mercure métallique dans l'acide nitrique étendu) les colore en rouge.

Presque tous les *sels métalliques* précipitent la dissolution des matières albuminoïdes; les précipités sont peu caractéristiques.

Voici les caractères distinctifs des matières albuminoïdes :

Albumine. — Une solution d'albumine se coagule à la température de 70°. Lorsque la liqueur est alcaline, il faut, pour produire la coagulation, la saturer d'abord par l'acide acétique, en évitant d'employer celui-ci en excès.

L'acide acétique ne coagule pas les solutions d'albumine.

L'acétate de plomb et le sulfate de cuivre précipitent l'albumine de ses dissolutions.

Fibrine. — Elle se distingue des autres matières albuminoïdes par la propriété qu'elle possède de se coaguler spontanément. Elle ne peut exister en dissolution dans un liquide, qu'autant qu'il est sous l'influence de la vie ; dès qu'il y est soustrait, la fibrine passe de la modification soluble à la modification insoluble.

Caséine. — La solution de la caséine ne se coagule pas par l'ébullition, mais, pendant l'évaporation, elle se recouvre d'une pellicule.

L'acide acétique précipite la caséine de ses dissolutions ; le précipité se redissout dans un excès d'acide.

Sous l'influence de la présure, les solutions de caséine sont coagulées à la température de 40°.

320. Sous les noms de *globuline* et de *vitelline*, on a désigné deux matières albuminoïdes qui diffèrent en quelques points des substances précédentes.

La globuline, en combinaison avec la matière colorante du sang (*hématine*), constitue les globules de ce liquide ; on la trouve aussi dans le cristallin de l'œil. Elle se rapproche de l'albumine par ses propriétés, toutefois elle s'en distingue en ce que sa solution ne se coagule qu'à une température (93°) voisine du point d'ébullition de l'eau. Aiguisée de quelques gouttes d'acide acétique, la solution de la globuline se trouble, et donne ensuite

un précipité floconneux par la neutralisation de la liqueur avec l'ammoniaque.

La vitelline est la matière albuminoïde du jaune d'œuf. Elle n'est pas précipitée de ses solutions par l'acétate de plomb et le sulfate de cuivre ; ce caractère sert à la distinguer de l'albumine.

321. **Acide urique et urates.** — L'acide urique ($C^{10}H^2N^4O^4,2HO + 4aq$) et les urates sont fort répandus dans le règne animal. On les trouve surtout dans l'urine (à laquelle l'acide urique communique une réaction acide), ainsi que dans certains calculs de la vessie.

A l'état de pureté, l'acide urique est blanc et cristallin ; au microscope, il se présente sous la forme de paillettes, de lames ou de prismes, diversement groupés, comme l'indiquent les figures ci-jointes :

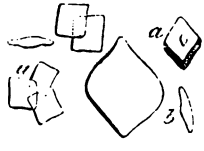


Fig. 37.

Fig. 38.

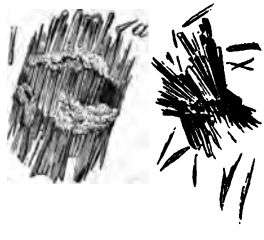


Fig. 39.

Fig. 37 et 38. Cristaux déposés spontanément dans l'urine. *a* tables rhomboïdales, *b* cristaux allongés en fuseau, *c* cristaux groupés en rosace.

Fig. 39. Cristaux précipités de l'urine par l'acide chlorhydrique. *a* faisceaux de prismes striés, en partie corrodés par l'acide et imprégnés de matière colorante.

L'acide urique est doux au toucher, sans saveur ni odeur. Il est insoluble dans l'alcool et l'éther, et presque insoluble dans l'eau froide dont il exige 1700 fois son poids pour se dissoudre.

L'*hydrate de potasse* le transforme par la fusion en cyanure de potassium, cyanate et carbonate de potasse.

Bouilli avec de l'eau tenant en suspension du *bioxyde de plomb*, il dégage de l'acide carbonique, tandis que la liqueur filtrée retient de l'urée et de l'allantoïne. Il se produit en même temps de l'acide oxalique qui reste en combinaison avec l'oxyde de plomb.

Traité par l'*acide nitrique* de concentration moyenne, l'acide urique se décompose et se dissout en donnant une liqueur jaune. Si l'on évapore à siccité la solution nitrique, on obtient un résidu rougeâtre qui prend une magnifique teinte rouge pourpre quand on l'humecte avec une goutte d'ammoniaque.

Cette réaction est caractéristique pour l'acide urique et les urates.

322. Les urates sont très communs dans les sédiments, les concrétions et les calculs ; il n'est pas rare d'y trouver des mélanges de plusieurs urates et d'acide urique libre. Ces sels ont tous une faible solubilité.

Voici les urates qui se rencontrent le plus souvent :

Urate de soude. Ce sel, associé à l'acide urique et à l'urate d'ammoniaque, constitue le plus ordinairement les sédiments urinaires. Au microscope, il se présente tantôt sous la forme d'une poudre amorphe, tantôt sous celle de petites aiguilles étoilées.

La figure suivante représente des cristaux d'urate de soude, dans des sédiments d'urine, vus au microscope.

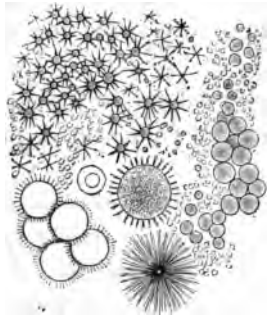


Fig. 40.

L'urate de soude est peu soluble; il se dissout dans 124 fois son poids d'eau bouillante et dans 1150 fois son poids d'eau froide.

Au chalumeau il donne la réaction de la soude.

Urate d'ammoniaque. Il se rencontre plus rarement. On le trouve dans les sédiments déposés dans les urines alcalines. Au microscope, il se présente sous la forme d'une poudre entièrement amorphe. Chauffé avec de la potasse, il dégage de l'ammoniaque.

Urate de chaux. Il constitue une poudre blanche, amorphe, très peu soluble dans l'eau, et laissant par la calcination, un résidu de carbonate de chaux. On ne le trouve que très rarement.

323. **Acide hippurique.** — L'acide hippurique ($C^{18}H^{8}NO^{5},HO$) se rencontre normalement dans l'urine des herbivores et des enfants ; celle de l'homme adulte en contient souvent de petites quantités.

Il cristallise en prismes à quatre faces terminés par un sommet dièdre ; au microscope, il se présente sous la forme de prismes groupés en étoiles.

Il est très soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'eau et presque insoluble dans l'éther.

Soumis à l'action de la *chaleur*, il se décompose en développant l'odeur caractéristique de l'acide cyanhydrique ; on recueille à la distillation un produit cristallin composé en plus grande partie d'acide benzoïque légèrement coloré en rouge, ainsi qu'une huile (cyanure de phényle) ayant l'odeur des fèves de Tonka.

Chauffé avec un fragment de *potasse caustique*, l'acide hippurique dégage de l'ammoniaque.

Les caractères précédents ne permettent pas de confondre l'acide hippurique avec l'acide benzoïque (169) ; celui-ci s'en distingue aisément par sa grande solubilité dans l'éther.

324. **Acide lactique.** — L'acide lactique ($C^{12}H^{10}O^{10}$, 2HO) est très répandu dans l'organisme. On le trouve à l'état libre ou combiné dans les muscles, le sang, l'urine, le suc gastrique, le jaune d'œuf ; on le trouve aussi dans beaucoup de sucs végétaux fermentés.

Il est incristallisable ; entièrement concentré, il constitue un liquide sirupeux, incolore, très acide, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Sa densité est égale à 1,22.

Chauffé avec de l'*acide sulfurique* concentré, l'acide lactique dégage de l'oxyde de carbone pur, sans acide carbonique ; le mélange se colore en brun foncé.

L'*acide nitrique* bouillant convertit l'acide lactique en acide oxalique.

Tous les lactates sont solubles dans l'eau ; beaucoup d'entre eux se dissolvent également dans l'alcool ; mais ils sont insolubles dans l'éther.

Parmi les lactates, celui de zinc est surtout caractéristique. Quand on fait bouillir, avec de l'*oxyde* ou du *carbonate de zinc*, une liqueur contenant de l'acide lactique libre, provenant de la fermentation du sucre, la liqueur filtrée bouillante dépose, par le refroidissement, des croûtes cristallines ou des cristaux aciculaires. L'acide lactique contenu dans les liquides de l'économie donne, dans les mêmes circonstances, un sel cristallisé en aiguilles très fines.

325. **Bile.** — C'est un produit complexe, très altérable, sécrété par le foie. Plusieurs liquides de l'économie peuvent le contenir accidentellement.

La bile est un liquide visqueux, filant, ordinairement coloré, chez l'homme, en jaune plus ou moins foncé ; elle est d'une saveur amère et d'une odeur nauséabonde.

Elle a une réaction tantôt alcaline, tantôt acide ; quelquefois elle est neutre aux papiers. Mêlée à l'eau, elle mousse par l'agitation ; la chaleur la coagule ; les acides y forment un précipité abondant.

Si l'on examine la bile au microscope, on y distingue trois substances, savoir :

Des lambeaux de *matière colorante*, d'un jaune légèrement verdâtre, et sans forme régulière ;

Des globules, en quantité variable, provenant du *mucus* de la vésicule biliaire ; ils peuvent être précipités par l'alcool ;

Des paillettes cristallines de *cholestérine* (fig. 41). Cette substance cristallise en lames brillantes, fusibles à 137°. Quelquefois elle s'accumule dans la vésicule biliaire ou dans le canal cholédoque, et constitue les calculs qu'on y rencontre.

Fig. 41.

Abstraction faite des substances précédentes, qui ne jouent qu'un rôle secondaire, la bile est essentiellement composée d'un mélange des sels de soude de l'*acide cholique* et de l'*acide taurocholique*. (Le cholate de soude est le plus abondant dans la bile d'homme ; le taurocholate renferme du soufre.)

Lorsqu'on mêle un liquide contenant de la bile avec les deux tiers de son volume d'acide sulfurique concentré, en ayant soin que la température du mélange ne dépasse pas 60 degrés et qu'on y ajoute ensuite quelques gouttes d'une solution faite avec 1 partie de sucre de canne et 4 parties d'eau, le mélange, par l'agitation, acquiert presque immédiatement une belle couleur violette.

Ce caractère, particulier aux deux acides de la bile, sert à découvrir cette sécrétion dans les liquides de l'organisme.

326. **Urée.** — Cette substance ($C^2H^4N^2O^2$) est le principe essentiel de l'urine de l'homme et des mammifères carnivores ; l'urine des herbivores en contient aussi, mais en proportion moins considérable. Elle se rencontre

également, mais en très faible quantité, dans le sang, la liqueur amniotique, l'humeur vitrée et l'humeur aqueuse de l'œil, etc. Dans certaines maladies, notamment dans les affections des reins, la proportion de l'urée s'accroît beaucoup dans le sang.

La quantité d'urée sécrétée par l'homme adulte peut être évaluée en moyenne à 30 ou 35 grammes par jour; mais cette proportion éprouve de grandes variations et dépend surtout de la nature de l'alimentation.

L'urée se produit aussi dans plusieurs réactions chimiques, notamment par la métamorphose du cyanate d'ammoniaque, par l'oxydation de l'acide urique, de la créatine, etc.

L'urée se présente sous la forme d'aiguilles blanches, translucides et soyeuses; ces cristaux sont des prismes à quatre pans, striés et terminés par une ou deux faces obliques. Elle est sans odeur; sa saveur, fraîche et légèrement amère, rappelle celle du salpêtre. Elle est inaltérable à l'air, très soluble dans l'eau et l'alcool et presque entièrement insoluble dans l'éther; sa solution n'a pas d'action sur les papiers réactifs. Chauffée sur une lame de platine, l'urée fond, brunit en dégageant de l'ammoniaque et finit par disparaître complétement.

Sous l'influence des *acides* concentrés et des *alcalis caustiques*, l'urée se transforme en acide carbonique et en ammoniaque. Cette métamorphose s'effectue spontanément par la putréfaction de l'urine.

L'*acide nitreux* décompose l'urée en eau, acide carbonique et azote.

Le *chlore*, en contact avec une solution aqueuse d'urée,

se transforme en acide chlorhydrique, en dégageant de l'acide carbonique et de l'azote.

Le *nitrate d'argent* produit à chaud, dans les solutions d'urée, un précipité blanc de cyanate d'argent; il se forme en même temps du nitrate d'ammoniaque qui reste dans la liqueur.

Le *nitrate de bioxyde de mercure*, versé dans une solution d'urée, donne un précipité blanc, volumineux, formé d'une combinaison d'urée et de bioxyde de mercure ($C^2H^4N^2O^2,4HgO$). Le bichlorure de mercure ne produit pas de précipité dans les solutions légèrement acides de l'urée, mais il les précipite quand elles sont alcalines.

327. L'urée donne avec les acides des combinaisons définies, parmi lesquelles le nitrate et l'oxalate servent à la mettre en évidence.

Nitrate d'urée. Ce composé ($C^2H^4N^2O^2,NO^5,HO$) se précipite à l'état d'une poudre blanche et cristalline, toutes les fois qu'on ajoute de l'acide nitrique à une solution d'urée pas trop étendue. Il s'obtient en prismes ou en feuillets brillants, anhydres.

Les figures 42 et 43 représentent des cristaux de nitrate d'urée, tels qu'ils apparaissent au microscope lorsqu'on met de l'urée en contact avec de l'acide nitrique.

Le nitrate d'urée rougit fortement le tournesol; il est peu soluble dans l'eau froide et dans l'alcool, il est plus soluble dans l'eau bouillante.

Chauffé sur une lame de platine, il se décompose à 140° en dégageant une grande quantité de gaz formés d'acide carbonique et de protoxyde d'azote; vers la fin de la réaction, on obtient de l'eau et de l'ammoniaque.

Fig. 42.

Fig. 43.

Oxalate d'urée. Ce sel ($C^2H^4N^2O^2,C^2O^3,HO$) se précipite à l'état d'une poudre blanche et cristalline quand on mélange des solutions d'acide oxalique et d'urée. Il cristallise en prismes transparents, minces et allongés. La figure 44 représente une cristallisation d'oxalate d'urée vue au microscope.

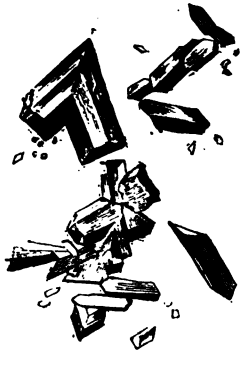


Fig. 44.

Ce composé possède une saveur franchement acide ; peu soluble dans l'eau froide, il est assez soluble dans l'eau bouillante. Il exige 60,5 fois son poids d'alcool pour se dissoudre.

Chauffé sur une lame de platine, il se décompose en carbonate d'ammoniaque et en acide cyanurique.

328. **Créatine et créatinine.** — Ces deux substances se trouvent dans la chair musculaire et, en très faible quantité, dans l'urine. On a également constaté la présence de la créatine dans le sang de bœuf.

La *créatine* ($C^8H^9N^3O^4 + 2aq$) cristallise en prismes incolores, parfaitement limpides, d'un aspect nacré, sans saveur et sans action sur les papiers réactifs. Elle est fort soluble dans l'eau bouillante qui la dépose par le refroidissement en une masse d'aiguilles ; à la température ordinaire, elle exige pour sa solution 74 parties d'eau et 94 parties d'alcool absolu ; elle est plus soluble dans l'alcool aqueux. L'éther ne la dissout pas. Lorsqu'on la chauffe, elle petille, perd son eau de cristallisation, fond sans se colorer, puis se décompose en donnant des produits ammoniacaux.

La créatine se dissout sans altération dans les liqueurs *alcalines* et dans les *acides* faibles, mais par l'ébullition prolongée dans l'eau de baryte elle se dédouble en urée et en sarcosine. En présence des acides énergiques elle élimine de l'eau et se convertit en créatinine.

329. La *créatinine* ($C^8H^7N^3O^2$) est un alcaloïde très puissant qui déplace l'ammoniaque des sels ammoniacaux. Elle est bien plus soluble dans l'eau que la créatine, car à la température ordinaire elle n'exige pour se dissoudre que 11 parties d'eau. Elle est assez soluble dans l'alcool, surtout à chaud ; l'éther ne la dissout qu'en très faible quantité.

Sa solution possède une forte réaction alcaline et une saveur aussi caustique que celle de l'ammoniaque diluée.

Une solution moyennement concentrée de *nitrate d'ar-*

gent, à laquelle on ajoute une solution de créatine, se prend immédiatement en une bouillie d'aiguilles blanches, fort solubles dans l'eau bouillante, et composées de nitrate de créatinine et d'argent.

La créatinine précipite le *bichlorure de mercure* en blanc caillebotté ; le précipité se transforme en quelques minutes en aiguilles incolores.

Une solution aqueuse et neutre de *chlorure de zinc* donne immédiatement, avec la créatinine, un précipité grenu qu'on reconnaît au microscope pour des aiguilles groupées concentriquement.

Le *bioxyde de mercure* est réduit par l'ébullition avec une solution de créatinine.

330. **Cystine.** — Certains calculs sont entièrement composés de cette substance ; elle a été aussi trouvée dans quelques sédiments d'urine.

Les calculs de cystine, d'ailleurs fort rares, ne contiennent que des traces de matière étrangère. En général, ils sont jaunes, peu volumineux et arrondis; leur surface est lisse et présente un aspect luisant et cristallin.

A l'état de pureté la cystine forme des paillettes hexagonales, incolores, sans odeur, insolubles dans l'eau et l'alcool, très solubles dans l'ammoniaque, la potasse et la soude caustiques. Elle se dissout également dans les carbonates des alcalis fixes, mais elle est insoluble dans le carbonate d'ammoniaque. Les acides minéraux et l'acide oxalique la dissolvent. L'acide acétique la précipite de ses solutions alcalines, et le carbonate d'ammoniaque la précipite de ses solutions acides.

Chauffée sur la lame de platine, la cystine s'enflamme

sans subir de fusion et brûle avec une flamme bleue verdâtre; elle développe en même temps une odeur très caractéristique qui présente quelque analogie avec celle de l'acide cyanhydrique.

Quand on la fait bouillir avec les *alcalis fixes*, il se dégage de l'ammoniaque et un gaz inflammable qui brûle avec une flamme bleue.

Lorsqu'on fait bouillir une solution de cystine dans la potasse avec une solution potassique d'*oxyde de plomb*, il se précipite une quantité notable de sulfure de plomb.

331. **Xanthine.** — Cette substance ($C^{10}H^4N^4O^4$), dite aussi *oxyde xanthique* ou *acide urcux*, se rencontre dans certains calculs de la vessie.

Les calculs de xanthine ont une surface tantôt polie et luisante, tantôt mate et terreuse; leur cassure présente une couleur brune sans aucune apparence cristalline ou fibreuse; ils sont formés de couches concentriques faciles à isoler. Le frottement suffit pour leur donner de l'éclat.

La xanthine pure est blanche, amorphe, peu soluble dans l'eau, soluble dans les alcalis caustiques et l'acide sulfurique concentré, insoluble dans le carbonate de potasse.

Elle ne présente pas de réaction bien remarquable.

Elle se distingue de la cystine par le manque complet de forme cristalline; on ne peut pas non plus la confondre avec l'acide urique, car elle ne donne pas de coloration rouge avec l'acide nitrique et l'ammoniaque.

Marche de l'analyse qualitative des sécrétions animales.

332. Lorsqu'il s'agit de découvrir les principes immédiats contenus dans une sécrétion, il faut d'abord prendre note de ses caractères physiques, tels que la couleur, l'odeur, la saveur, la consistance, etc. La détermination de la densité est presque toujours utile, souvent indispensable.

On examine ensuite, à l'aide des papiers réactifs, si la sécrétion proposée est neutre, ou si elle possède une réaction acide ou alcaline.

Lorsqu'elle est trouble, il faut la filtrer soit sur du papier buvard, soit sur un linge, que l'on exprime quand tout le liquide s'est écoulé; l'examen du résidu au microscope fournit toujours quelque indication utile. (La production spontanée d'une coagulation dans une sécrétion, d'abord limpide, est due presque toujours à de la *fibrine*.)

La liqueur limpide est soumise aux essais suivants :

333. Premier essai. — On chauffe une portion de la liqueur dans un tube fermé par un bout; dans le cas où elle est neutre ou alcaline aux papiers réactifs, on y ajoute une ou deux gouttes d'acide acétique. Si la liqueur reste limpide, on peut être certain de l'absence de l'albumine; on passe alors au deuxième essai.

Si, au contraire, la liqueur se coagule ou se trouble, il faut, après l'avoir agitée, en faire deux portions et ajouter à l'une quelques gouttes d'acide chlorhydrique dilué. Si le précipité disparaît, il n'est pas formé d'albu-

mine, mais il est dû probablement à des phosphates terreux. On examine au microscope l'autre portion de la liqueur.

Lorsque l'acide chlorhydrique dilué ne redissout pas le précipité, on en ajoute une quantité plus considérable, et on porte le tout à l'ébullition : si la dissolution de ce précipité s'opère peu à peu et que la liqueur se colore en violet, cette réaction indique la présence de l'*albumine*. On contrôle ce résultat en examinant l'action de l'acide nitrique sur la sécrétion primitive.

Lorsque la sécrétion sur laquelle on opère ou le coagulum qu'elle a donné possèdent une teinte rouge ou rougeâtre, il y peut exister de l'*hématine* (matière colorante du sang), ainsi que de la *globuline*. Dans ce cas, on dessèche le coagulum ; il prend alors une teinte brune ou noire. On le fait ensuite bouillir avec de l'alcool additionné d'un peu d'acide sulfurique ; s'il contient de l'hématine, le liquide se colore en rouge, et l'extrait alcoolique étant évaporé à siccité donne un résidu donnant, après la calcination, les réactions du fer.

334. Deuxième essai. — Un liquide qui ne contient pas d'albumine ou qui a été séparé par le filtre de l'albumine préalablement coagulée, peut contenir encore de la caséine et de la globuline.

Pour s'en assurer, on en traite une petite quantité par le ferrocyanure de potassium. Si la liqueur reste limpide, elle ne contient pas de matière albuminoïde, et l'on passe au troisième essai. Si elle se trouble, on en traite une portion par une solution de chlorure de calcium et on soumet le mélange à l'ébullition ; elle se trouble alors

dans le cas où elle contient de la *caséine*. Lorsque cet effet se manifeste, on fait digérer le liquide avec de la présure à une température de 40°, de manière à rendre complète la coagulation de la caséine.

Si la sécrétion contient, en outre, de la *globuline*, elle se trouble par l'addition de quelques gouttes d'acide acétique, et donne ensuite un précipité floconneux par la neutralisation avec l'ammoniaque.

335. Troisième essai. — Lorsqu'il résulte des essais précédents que la sécrétion renferme une matière albuminoïde, on commence par la coaguler, on filtre la liqueur, on la réduit par l'évaporation à la moitié de son volume, et on la porte à l'ébullition.

Si, par le refroidissement, il ne se forme pas de précipité, on en conclut l'absence probable des *urates;* ces sels étant d'ailleurs très peu solubles, se trouvent ordinairement dans le sédiment qui se dépose spontanément dans la sécrétion; on passe alors au quatrième essai.

Si, par le refroidissement, un dépôt quelconque s'est formé, on l'observe d'abord au microscope; s'il est amorphe, on en traite une portion par l'acide acétique, et on l'observe de nouveau au microscope; des tables rhomboïdales accusent alors la présence de l'*acide urique* (321). Pour confirmer ce résultat, on dissout le reste du dépôt dans de l'acide nitrique de concentration ordinaire, et l'on évapore à siccité; on doit obtenir alors un résidu rougeâtre, prenant une magnifique teinte pourpre par l'humectation avec une goutte d'ammoniaque.

Si le dépôt est cristallin et ne change pas d'aspect par l'acide acétique, il est formé de *sulfate de chaux* ou de

phosphate de magnésie. On établit l'identité de ces sels par l'étude de leurs réactions.

336. Quatrième essai. — La liqueur débarrassée du dépôt, par le filtre, est maintenant évaporée à siccité au bain-marie, et le résidu est épuisé par l'alcool d'une densité de 0,83. On examine séparément l'extrait alcoolique et le résidu insoluble dans l'alcool.

Extrait alcoolique.

a. A une petite portion de cet extrait on ajoute, goutte à goutte, de l'acide nitrique fumant, contenant des vapeurs nitreuses : si par là il se forme, au fond du liquide, une zone d'abord verte, puis bleue, violette, rouge, et enfin d'un jaune sale, on peut en conclure la présence de la *matière colorante de la bile.*

b. Une autre portion est mélangée avec du sucre et de l'acide sulfurique ; une belle coloration rouge pourpre accusera la présence des *acides de la bile* (325).

c. Dans une troisième portion, on cherche le *glucose.* Cette substance communique ordinairement à la liqueur une saveur sucrée. On évapore l'extrait alcoolique presque à siccité, on reprend le résidu par l'eau et on l'essaie avec la potasse et le sulfate de cuivre (290) ; si l'extrait contient du glucose, il se formera un précipité rouge de protoxyde de cuivre. Il faut alors contrôler ce résultat par la fermentation.

d. On réduit, par l'évaporation, à un très petit volume, la plus grande partie de l'extrait alcoolique, on le mélange avec de l'acide nitrique pur, entièrement exempt surtout d'acide nitreux, et on place le vase dans un mélange réfrigérant. Si un dépôt cristallin se forme, on l'examine au microscope pour voir s'il présente l'aspect du nitrate d'*urée* (327) ou de l'*acide hippurique* (323). On confirme les indications du microscope par des réactions chimiques.

e. Une portion de l'extrait alcoolique concentré est mélangée avec une solution sirupeuse de chlorure de zinc. S'il ne se forme pas de précipité, même après longtemps, la sécrétion ne contient pas de *créatine* (328). S'il se produit un précipité, on soumet celui-ci à

quelques essais spéciaux, pour bien s'assurer de l'identité de la créatine ou de la créatinine.

f. Enfin si l'extrait présente une réaction fort acide, il s'agit encore d'y chercher l'*acide lactique* (334). A cet effet, on concentre l'extrait et on le chauffe avec de l'oxyde ou du carbonate de zinc : on place une goutte de la liqueur filtrée bouillante entre deux lames de verre, et on l'examine au microscope pour voir s'il s'y forme les cristaux caractéristiques du lactate de zinc.

Résidu insoluble.

Outre du *mucus* et des *matières extractives* indéterminées, ce résidu peut contenir de l'acide urique, un peu de caséine, etc. On peut l'épuiser par l'eau pour chercher les *sels solubles*, puis par l'acide chlorhydrique, qui dissout les *sels insolubles*. On examine séparément les deux solutions.

337. Cinquième essai. — Après avoir déterminé les matières précédentes, on évapore à sec, au bain-marie, une portion du liquide primitif, et l'on reprend le résidu par l'éther. Celui-ci dissout les *matières grasses*, qu'on peut ensuite mettre en évidence par l'évaporation de la solution éthérée.

Quant à la partie insoluble dans l'éther, on l'incinère dans un creuset de platine, et l'on détermine la composition du résidu par les procédés de l'analyse minérale.

Analyse qualitative de l'urine.

338. La marche précédente peut, à quelques modifications près, s'appliquer à l'analyse de la plupart des sécrétions animales.

Parmi ces sécrétions, l'*urine* présente un intérêt particulier pour le médecin et le physiologiste, en raison des changements qu'elle subit dans sa composition par

l'effet de certaines maladies, et qui peuvent être utilisés comme moyens de diagnostic.

L'analyse de l'urine peut être qualitative ou quantitative : nous ne nous occuperons ici que des déterminations qualitatives.

Les corps que l'urine normale tient en dissolution dans l'eau sont :

MATIÈRES ORGANIQUES.	MATIÈRES MINÉRALES.
Urée,	Sels de potasse, soude, chaux, magnésie, fer,
Acide urique,	Silice,
Acide hippurique,	Phosphates,
Créatine,	Sulfates,
Créatinine,	Chlorures.
Matières colorantes et extractives,	
Mucus de la vessie (en suspension).	

On trouve, en outre, dans l'urine normale, de très petites quantités d'ammoniaque et de gaz carbonique.

Récemment émise, elle présente toujours une réaction acide, due très probablement à la présence de l'acide hippurique ou de l'acide urique. Elle se comporte avec les réactifs de la manière suivante :

L'*ébullition* ne la coagule pas.

Les *alcalis caustiques* y déterminent un trouble ou un précipité de phosphate terreux.

Le *chlorure de baryum* donne un précipité de sulfate et de phosphate de baryte.

Le *nitrate d'argent* précipite du chlorure, du phosphate, et même du sulfate d'argent.

L'*acétate de plomb* précipite du sulfate, du phosphate et du chlorure de plomb.

L'*oxalate d'ammoniaque* donne un précipité d'oxalate de chaux.

L'*alcool* détermine un trouble qui disparaît par l'addition d'une quantité d'eau suffisante.

Les substances suivantes ne se rencontrent que dans l'urine de certains malades :

Carbonate d'ammoniaque.
Acide lactique.
Albumine (dans beaucoup de maladies).
Fibrine (ne se trouve que dans les sédiments).
Corps gras (très rarement).
Matière colorante de la bile (dans les affections du foie).
Acides de la bile (rarement).
Glucose (diabète mellitique).
Hydrogène sulfuré (très rarement).
Oxalate de chaux et cystine (font partie surtout des sédiments).

Avant de procéder à la détermination des substances contenues dans l'urine, il faut en observer la couleur, la transparence, l'odeur, l'action sur les papiers colorés. Lorsque l'urine offre une réaction alcaline, il faut noter si elle est récente ou si elle a déjà subi un commencement de putréfaction.

Il est également utile de prendre la densité de l'urine ; dans les circonstances normales, cette densité varie de 1,005 à 1,030 pour l'homme.

Après avoir pris ces renseignements préliminaires, on emplit d'urine plusieurs éprouvettes, qu'on abandonne ensuite pendant quelque temps pour que les sédiments puissent se déposer. On filtre, s'il y a lieu, et l'on examine séparément la partie liquide et les sédiments.

339. *Partie liquide.* — On porte en ébullition une certaine quantité de l'urine, afin d'en coaguler l'albu-

mine, dans le cas où elle en contiendrait ; puis on opère sur le liquide filtré en suivant la marche exposée précédemment pour l'analyse des sécrétions (333, 334, 335, 336, 337). On cherche d'abord les principes qui se trouvent normalement dans l'urine, tels que l'acide urique et les urates, l'acide hippurique et l'urée, puis ceux qu'elle ne contient qu'accidentellement, comme le carbonate d'ammoniaque, l'acide lactique, la matière colorante de la bile et le glucose.

Il faut se rappeler que le carbonate d'ammoniaque ne peut se trouver que dans une urine dont la réaction est alcaline. Lorsqu'elle contient ce composé, elle fait une vive effervescence par l'addition d'un acide, et quand on la fait bouillir avec un excès de potasse, elle dégage de l'ammoniaque qui ramène au bleu le papier de tournesol rouge humecté.

L'*albumine* (319, 333) se rencontre très fréquemment dans l'urine de certains malades, notamment dans les cas d'hydropisie, de néphrite albumineuse, de croup, de bronchite capillaire, d'emphysème pulmonaire, de phthisie pulmonaire, etc. ; on la trouve aussi dans l'urine des femmes enceintes dont la gestation est assez pénible pour gêner la respiration.

L'*acide lactique* (324, 336) s'observe surtout dans l'urine des malades affectés de rachitisme, de ramollissement des os, de diabète. Il y est ordinairement en quantité très forte, de manière à communiquer à l'urine une réaction acide très prononcée.

La *matière colorante de la bile* (336) est fréquente dans les cas d'ictère. L'urine contenant cette matière est en gé-

néral fort colorée ; sa teinte varie du jaune safran au jaune foncé et au jaune brun ; si elle contient des sédiments, ceux-ci sont colorés en jaune ou en brun. Lorsqu'on agite une semblable urine, il se forme à sa surface une écume jaune.

Les *acides de la bile* (325, 336) sont à chercher dans l'urine provenant de sujets atteints de maladies du foie.

Le *glucose* (290, 336) se trouve dans les urines des diabétiques. La densité de ces urines, généralement très forte, varie de 1,030 à 1,052 ; leur couleur est ordinairement pâle ; leur réaction est neutre ou alcaline, mais elle devient avec le temps fort acide par suite de la transformation du glucose en acide lactique.

L'*hydrogène sulfuré* est accusé dans l'urine par l'odeur d'œufs pourris qu'elle développe ; pour plus de certitude, on la fait bouillir, et l'on examine si les vapeurs noircissent un papier imprégné d'acétate de plomb.

Les *corps gras* communiquent à l'urine un trouble laiteux (urine chyleuse) ; on les reconnaît aisément à l'aide du microscope.

340. *Sédiments.* — L'analyse microscopique est surtout avantageuse pour l'étude des sédiments ; sous ce rapport, une bonne observation en apprend souvent plus que bien des essais chimiques. Ceux-ci servent surtout à contrôler les observations microscopiques.

Les corps contenus dans les sédiments de l'urine sont :

l'acide urique,
les urates (de chaux, de magnésie, de potasse, de soude et d'ammoniaque),
l'oxalate de chaux,

le phosphate de chaux et le phosphate ammoniaco-magnésien,
la cystine,
diverses matières organisées, telles que mucus, sang, pus, spermatozoïdes, etc....

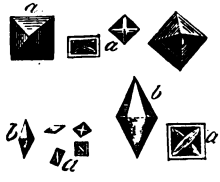
Les *matières organisées* se reconnaissent surtout au microscope.

L'*acide urique* libre ne se trouve que dans les sédiments provenant d'urines foncées, et présentant une réaction franchement acide. Ces sédiments sont aussi colorés ; leur teinte peut être claire, mais elle est ordinairement jaune, jaune orangé ou brune ; leur aspect est grenu et souvent même visiblement cristallin (à l'œil nu). L'acide urique se détermine très bien à l'aide du microscope (321), ainsi que de sa réaction avec l'acide nitrique et l'ammoniaque. Il se distingue des urates par son insolubilité dans l'eau et par le résidu fixe que ceux-ci laissent par l'incinération ; on ne saurait le confondre avec l'urate d'ammoniaque, qui dégage de l'ammoniaque au contact de la potasse caustique.

Les *urates* font également partie des sédiments provenant d'urines acides. La couleur de ces sédiments, ainsi que celle de l'urine, varie beaucoup. Les urates contenus dans les sédiments présentent fréquemment, à l'œil nu, l'apparence du mucus, du pus et du sang, et ne peuvent être distingués de ces matières que par l'observation microscopique et par les essais chimiques. L'urate de soude se rencontre le plus fréquemment ; sa forme cristalline, vue au microscope, a été donnée plus haut (322).

L'*oxalate de chaux* peut faire partie des sédiments provenant d'urines dont la réaction est acide, neutre ou al-

caline, et il n'est pas rare de le trouver associé aux urates. Les urines contenant de l'oxalate de chaux présentent une coloration tantôt plus claire, tantôt plus foncée que celle de l'urine normale ; le plus souvent elles sont d'un jaune d'ambre. L'oxalate de chaux, obtenu par double décomposition, est une poudre tout à fait amorphe ; celui qui se trouve dans les sédiments se distingue, au contraire, par sa forme cristalline entièrement caractéristique. Au microscope (fig. 45) il apparaît en effet sous la forme de petits octaèdres à base carrée, à arêtes vives, entièrement limpides, etc., réfractant fortement la lumière.



a octaèdres à base carrée, disposés de manière à ressembler à des enveloppes de lettres. C'est la forme la plus ordinaire de l'oxalate de chaux.
b octaèdres plus aigus de 46°.

Fig. 45.

Lorsque les urines qui contiennent de l'oxalate de chaux ont une réaction très acide, il convient, pour donner aux cristaux plus de netteté, de neutraliser *presque* l'urine et de l'abandonner ensuite au repos. On détermine aisément l'identité de l'oxalate de chaux, à l'aide des réactions chimiques de ce sel ; quand on le chauffe sur une lame de platine il se transforme en carbonate de chaux, sans se charbonner.

Les phosphates terreux et *le phosphate ammoniaco-magnésien* sont précipités de l'urine toutes les fois qu'elle acquiert une réaction alcaline, par l'effet de sa décomposition. Au microscope, le phosphate de chaux amor-

phe ne peut pas être distingué de l'urate d'ammoniaque, mais les réactions chimiques de ces deux sels ne permettent pas de les confondre.

341. Les sédiments ne sont pas toujours formés d'une substance unique ; il arrive fréquemment qu'ils se composent d'un mélange de plusieurs matières. C'est surtout pour l'étude de ces sédiments complexes que le microscope est d'un grand secours : quelquefois une simple observation permet de reconnaître chacune des substances qui s'y trouvent, et donne des résultats plus prompts que les essais chimiques.

Voici quelques exemples de sédiments complexes qui se rencontrent assez fréquemment.

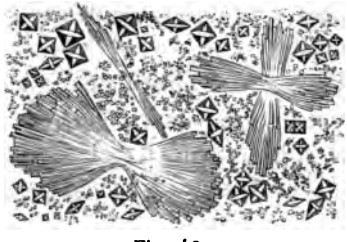


Fig. 46.

La figure 46 représente un sédiment composé d'*acide urique*, d'*urate de soude* et d'*oxalate de chaux*, provenant de l'urine d'un convalescent de la fièvre typhoïde. L'acide urique forme, dans ce mélange, les faisceaux de prismes accolés et souvent entrecroisés ; l'oxalate de chaux constitue les octaèdres, ayant l'aspect de petites croix ; l'urate de soude compose les petits grains, quelquefois anguleux, disposés en foule autour des cristaux précédents.

La figure 47 représente un sédiment composé de *phosphate ammoniaco-magnésien* et de *mucus* de la vessie, pro-

Fig. 47.

venant de l'urine trouble et alcaline, récemment émise par un malade affecté d'un catarrhe de la vessie. Les cristaux, de formes diverses, sont du phosphate; les grains amorphes, quelquefois réunis par groupes, constituent du mucus.

La figure 48 représente un sédiment composé de *phosphate ammoniaco-magnésien* et d'*urate d'ammoniaque*, provenant de l'urine putréfiée d'un individu affecté d'une maladie de l'épine dorsale. Le phosphate ammoniaco-

Fig. 48.

magnésien constitue les gros cristaux ; l'urate d'ammoniaque se dépose d'abord sous la forme de molécules

ténues, qui peu à peu grossissent et se recouvrent de petites pointes aiguës.

Analyse des calculs et des concrétions animales.

342. Le nombre des substances qui composent les calculs et les concrétions animales n'est pas considérable ; les plus fréquentes sont :

Acide urique et urates,
Xanthine,
Cystine,
Hippurate d'ammoniaque,
Phosphates de chaux,
Phosphate ammoniaco-magnésien,
Oxalate de chaux,
Carbonate de chaux,
Carbonate de magnésie,
Cholestérine (avec d'autres corps gras),
Matière colorante de la bile,
Fibrine.

Les substances précédentes sont quelquefois accompagnées des corps suivantes :

Acides de la bile,
Albumine,
Mucus,
Matières extractives,
Sels solubles.

La manière dont les calculs se comportent lorsqu'on les calcine sur une lame de platine, à l'aide du chalumeau, permet de les diviser en plusieurs groupes :

CALCULS NE LAISSANT PAS DE RÉSIDU FIXE.

Calculs entièrement combustibles : Ils peuvent être formés d'acide urique, d'urate d'ammoniaque, d'hippurate d'ammoniaque, de xan-

thine, de cystine, de cholestérine, de matière colorante de la bile, de fibrine ou d'albumine.

CALCULS LAISSANT UN RÉSIDU FIXE.

a. *Calculs partiellement combustibles :* Ils peuvent contenir de l'urate de soude, de l'urate de chaux, et toutes les matières organiques citées en combinaison avec des substances minérales.

b. *Calculs entièrement fixes* : Ils ne peuvent contenir aucune matière organique.

343. **Calculs ne laissant pas de résidu fixe.** — On traite une petite portion de la matière par l'acide nitrique concentré, on évapore à siccité et l'on humecte le résidu avec une goutte d'ammoniaque.

Il se colore en rouge pourpre :

On verse sur le calcul une solution de potasse ; il ne se dégage pas d'ammoniaque..... **Acide urique.**

Au contact de la solution de potasse, la matière dégage de l'ammoniaque..... **Urate d'ammoniaque.**

Il ne se colore pas en rouge pourpre :

La solution nitrique devient *jaune* pendant l'évaporation ; le résidu est insoluble dans le carbonate de potasse..... **Xanthine.**

La solution nitrique se colore en *brun foncé* par l'évaporation ; le résidu se dissout dans l'ammoniaque caustique, et se dépose de cette solution sous la forme de tables hexagonales microscopiques..... **Cystine.**

On chauffe le calcul sur la lame de platine : s'il s'enflamme et brûle avec une flamme blanche très éclatante, il peut renfermer de la cholestérine ou de la fibrine.

Le calcul possède une texture cristalline évidente, se dissout dans l'alcool bouillant et se dépose par le refroidissement sous forme de paillettes nacrées ; il est insoluble dans la potasse caustique..... **Cholestérine.**

Le calcul, pendant la combustion, développe l'odeur de corne brûlée et se boursoufle ; il se dissout dans la potasse caustique, d'où l'acide acétique le précipite ; le précipité se redissout dans un excès d'acide acétique et donne une solution qui précipite par le ferrocyanure de potassium.....	**Fibrine.**

Le calcul possède une couleur brune; il est friable, ocreux, et brûle en dégageant l'odeur des matières animales calcinées.

Il est peu soluble dans l'alcool et l'eau, il se dissout dans la potasse qu'il colore en brun foncé ; l'acide nitrique produit, dans cette solution, le changement de coloration caractéristique pour la matière colorante de la bile.....	**Matière colorante de la bile.**
Il est soluble dans l'alcool ; la solution possède une saveur amère ; avec l'acide sulfurique et le sucre elle prend une belle coloration rouge violacée.....	**Acides de la bile.**

344. **Calculs laissant un résidu fixe.** — Deux cas peuvent se présenter:

a. La matière ne présente pas, avec l'acide nitrique et l'ammoniaque, la réaction de l'acide urique.

Le résidu de la calcination fond aisément au chalumeau.

Ni avant ni après la calcination, le calcul ne fait effervescence avec les acides ; il se dissout dans l'acide chlorhydrique, l'ammoniaque le précipite de cette dissolution ; l'oxalate d'ammoniaque le précipite aussi ; au chalumeau, avec la solution de cobalt, il fournit un émail brun noir.....	**Phosphate de chaux neutre.**
Pendant la calcination, le calcul dégage une odeur ammoniacale ; il se dissout sans effervescence dans l'acide acétique ; l'ammoniaque forme, dans	

cette solution, un précipité cristallin. Au chalumeau, avec la solution de cobalt, le calcul fournit un verre rouge foncé..... **Phosphate ammoniaco-magnésien.**

Le résidu de la calcination ne fond pas au chalumeau.

Le résidu est blanc et ne bleuit pas le tournesol rouge : il présente les réactions du phosphate de chaux..... **Phosphate de chaux basique.**

La matière primitive n'est pas attaquée par l'acide acétique ; les acides minéraux la dissolvent sans effervescence, et l'ammoniaque la précipite de cette solution ; après la calcination, le résidu possède une réaction alcaline et les acides le dissolvent alors avec effervescence..... **Oxalate de chaux.**

Au chalumeau la matière répand une vive lumière ; avant la calcination, les acides la dissolvent avec effervescence ; la solution préalablement neutralisée par l'ammoniaque donne un précipité blanc avec l'oxalate d'ammoniaque..... **Carbonate de chaux.**

b. La matière donne avec l'acide nitrique et l'ammoniaque, la réaction particulière de l'acide urique.

La matière fond au chalumeau :

Elle communique à la flamme une coloration jaune intense..... **Urate de soude.**

Elle ne colore pas la flamme en jaune ; dissoute dans l'acide chlorhydrique, elle donne une liqueur qui précipite le bichlorure de platine en jaune..... **Urate de potasse.**

La matière est infusible au chalumeau :

Le résidu provenant de la calcination se comporte comme le carbonate de chaux..... **Urate de chaux.**

Le résidu de la calcination se dissout avec une légère effervescence dans l'acide sulfurique dilué ; la solution, neutralisée par l'ammoniaque, donne, avec le phosphate de soude, un précipité blanc..... **Urate de magnésie.**

Lorsqu'on a déterminé la nature d'un calcul, il faut toujours contrôler le résultat par des réactions spéciales.

Essais des taches de sang.

345. Les experts appelés à se prononcer sur la nature des taches qui existent sur des instruments tranchants, sur des vêtements, etc., ne peuvent reconnaître si elles sont dues à du sang ou à d'autres matières colorantes, qu'en faisant certaines expériences que nous allons exposer.

Les taches de sang se distinguent des taches de rouille par les caractères suivants :

a. Les taches de rouille sont claires et mates, les taches de sang sont plus foncées et brillantes.

b. Si l'on chauffe à 25 ou 30 degrés l'objet suspect à l'endroit où se trouve les taches, celles qui proviennent du sang s'écaillent et se laissent enlever facilement, tandis que les taches de rouille persistent. Ce caractère est important lorsque les taches se trouvent sur du fer.

c. Si l'on humecte les taches avec de l'acide chorhydrique, elles se dissolvent dans le cas de la rouille ; les taches qui proviennent du sang restent inaltérées. Dans le premier cas, les réactifs indiquent la présence du fer dans la solution.

Les taches de sang peuvent également être confondues avec celles que produisent certains acides organiques et matières colorantes végétales.

Le suc des fruits acides forme sur le fer des taches dont la teinte varie du rouge-brun foncé au noir, et qui sont hygrométriques ; elles se dissolvent complétement dans l'eau, sans qu'on puisse à l'aide de la loupe reconnaître de résidu blanc et fibreux. Cette dissolution, étant

mélangée avec une petite quantité d'acide acétique et de ferrocyanure de potassium, donne un précipité bleu foncé; tandis que, dans les mêmes circonstances, une solution provenant de taches de sang donne un précipité d'un blanc gris tirant légèrement sur le rouge.

346. Pour déterminer la nature d'une tache suspecte, on commence, si c'est possible, par enlever ces taches, avec un canif, de l'objet sur lequel elles se trouvent, et l'on en examine au microscope une pellicule très mince, après l'avoir placée entre deux lames de verre et imbibée d'une goutte d'huile; avec un peu d'adresse on parvient ainsi à découvrir les globules du sang, si la tache provient de ce liquide.

Une autre partie des taches enlevées est placée dans un tube fermé par un bout et chauffée modérément dans la lampe à alcool. Dans le cas du sang, il se dégage alors les produits de la décomposition des matières animales, parmi lesquels se trouve l'ammoniaque, qui ramènera au bleu un papier de tournesol rouge humecté, placé à l'orifice du tube. Les taches provenant d'acides organiques ou de matières colorantes non azotées dégagent, par la distillation sèche, des produits acides qui rougissent le papier de tournesol bleu.

Après cet essai, on humecte les taches avec une petite quantité d'eau; lorsqu'elles proviennent du sang, leur face extérieure se gonfle bientôt, la tache disparaît peu à peu, et l'eau se colore d'abord en jaune, puis en rouge jaunâtre, et enfin en rouge foncé. Cette dissolution s'effectue avec d'autant plus de lenteur que la tache est plus ancienne; lorsqu'elle date d'un an ou plus, il faut de

quatre à huit heures d'immersion. Après la dissolution de la tache, on examine au microscope la place qu'elle avait occupée; ordinairement on aperçoit alors un résidu de fibrine, qui doit se colorer en brun intense par le contact d'une goutte d'acide iodhydrique contenant de l'iode libre.

Il s'agit ensuite d'essayer la liqueur rouge provenant du traitement des taches par l'eau. A l'aide d'un petit tube, on dispose sur des verres de montre plusieurs gouttes de la liqueur, et l'on examine comment elles se comportent avec les réactifs :

a. A une première goutte, on ajoute environ la moitié de son volume d'acide nitrique; si la tache provient du sang, il se forme alors au contact des deux liquides, une masse grise, épaisse, due à la coagulation de l'albumine.

b. On traite de même une autre goutte par un peu d'ammoniaque caustique. Dans le cas du sang, la liqueur ne change pas de couleur; au contraire, toutes les matières colorantes qui pourraient être confondues avec le sang (à l'exception toutefois du rocou) prennent au contact de l'ammoniaque une couleur violette ou brune. (Ainsi se comportent les taches produites par la matière colorante du cachou, de la gomme-kino, du sang-dragon, du ratanhia, du bois de Brésil, de la cochenille, de l'encre rouge et de diverses baies rouges.)

c. On chauffe avec ménagement une troisième goutte sur une lame de verre; lorsqu'elle contient les matières solubles du sang, elle se trouble déjà à une température inférieure au point d'ébullition de l'eau, et se transforme en une bouillie d'un gris pâle; au contact d'une goutte d'alcali caustique, cette bouillie se dissout immédiatement en donnant un liquide coloré en rouge-brun.

d. On mélange une quatrième goutte avec environ son volume d'une solution aqueuse d'acide hypochloreux [1] : si le liquide con-

[1] Pour se procurer ce réactif, il suffit d'agiter dans un flacon rempli

tient la matière colorante du sang, il devient immédiatement rouge-brun foncé, tandis que les autres matières colorantes et les sucs de fruits deviennent plus clairs ou même se décolorent complétement.

e. Enfin, on évapore une cinquième goutte à siccité sur la lame de platine, et l'on incinère le résidu. Quand la solution provient réellement d'une tache de sang, on obtient ainsi une cendre couleur de rouille et contenant beaucoup de fer; cette cendre ne fait presque pas effervescence avec les acides; l'acide acétique ne la dissout pas complétement; humectée d'eau, elle présente une forte réaction alcaline. Les matières colorantes qui pourraient être confondues avec le sang ne laissent pas de cendre ou en laissent une qui est blanche, et que l'acide acétique dissout entièrement avec une vive effervescence.

Lorsque, après ces divers essais, on a encore à sa disposition une petite quantité du liquide provenant de la dissolution des taches suspectes, on le porte à l'ébullition, on le filtre pour le séparer du précipité produit, et on le laisse s'évaporer lentement dans un verre de montre; il ne tarde pas alors à se déposer du sel marin, sous la forme de cristaux cubiques, sillonnés de stries, ainsi que des groupes cristallins de phosphate de soude composés de tables rhomboïdales. Si l'on ajoute du nitrate d'argent en excès à la solution du mélange de ces cristaux, il se forme un précipité jaune clair, composé de chlorure et de phosphate d'argent; l'addition au précipité d'un peu d'acide nitrique dilué dissout le phosphate, fait dispa-

de chlore gazeux une petite quantité d'eau tenant en suspension du bioxyde de mercure, et de filtrer le liquide lorsque l'atmosphère intérieure du flacon sera décolorée et que le bioxyde, d'abord rouge, sera devenu blanc. L'acide hypochloreux reste en dissolution dans l'eau; il faut éviter un excès de bioxyde de mercure pour que la solution soit exempte, autant que possible, de bichlorure de mercure.

raître la teinte jaune, et ne laisse que du chlorure d'argent blanc et caillebotté.

Les essais précédents suffisent pour démontrer si une tache suspecte est due à du sang, à de la rouille, ou à des matières colorantes végétales; mais ils ne donnent aucune indication sur l'origine du sang qui les a produites; on ne connaît, du reste, aucun moyen de déterminer avec certitude si une tache de sang provient d'un animal ou d'un homme.

FIN.

TABLE DES MATIÈRES.

PREMIÈRE PARTIE.

RÉACTIFS.

Eau distillée, 6. Alcool, 7. Éther, 9. Papier réactifs, 10.

Acide chlorhydrique, 11. Acide nitrique, 15. Eau régale, 17. Acide sulfurique, 18. Acide sulfureux, 21. Acide acétique, 21. Acide tartrique, 22. Acide fluosilicique, 22.

Hydrogène sulfuré, 23. Sulfhydrate d'ammoniaque, 27. Sulfure de potassium, 28.

Ammoniaque, 28. Potasse caustique, 30. Soude caustique, 33. Baryte caustique, 33. Chaux caustique, 34. Oxyde de plomb, 34. Oxyde de plomb puce, 34. Oxyde de mercure, 35. Hydrate de bismuth, 35.

Carbonate d'ammoniaque, 36. Carbonate de potasse, 36. Carbonate de soude, 38. Carbonate de baryte, 39. Ferrocyanure de potassium jaune, 40. Ferricyanure de potassium rouge, 40. Cyanure de potassium, 42. Sulfocyanure de potassium, 44.

Chlorhydrate d'ammoniaque, 45. Chlorure de baryum, 46. Chlorure de calcium, 47. Sulfate de chaux, 47. Oxalate d'ammoniaque, 47. Phosphate de soude, 48. Sulfate de potasse, 49. Sulfate d'alumine, 49. Perchlorure de fer, 49. Protosulfate de fer, 50. Acétate de soude, 51. Acétate de plomb, 52. Chromate de potasse, 52, Chromate de strontiane, 52. Iodure de potassium, 53. Sulfate de magnésie, 53.

Sulfate de cuivre, 53. Nitrate d'argent, 54. Protonitrate de mercure, 55. Bichlorure de mercure, 56. Protochlorure

d'étain, 56. Chlorure d'or, 57. Bichlorure de platine, 57. Chlorure de palladium, 58.

Antimoniate de potasse, 58. Molybdate d'ammoniaque, 59. Lames de zinc, de fer, de cuivre, 60. Chlore, 60. Iode, 61. Empois d'amidon, 61. Indigo, 62. Tannin, 62. Succinate d'ammoniaque, 62.

DEUXIÈME PARTIE.

RÉACTIONS.

I. **Caractères des bases** 63

A. *Bases minérales* 63

Or, 64. Platine, 65. Étain, 67. Antimoine, 71. Arsenic, 75. Plomb, 70. Argent, 81. Mercure, 84. Cadmium, 88. Cuivre, 90. Bismuth, 93.

Nickel, 95. Cobalt, 97. Fer, 100. Manganèse, 104. Zinc, 106. Aluminium, 109. Chrome, 110.

Baryum, 113. Strontium, 115. Calcium, 116. Magnésium, 118.

Potassium, 120. Sodium, 122. Ammonium, 123.

B. *Bases organiques* 124

Aniline, 125. Nicotine, 127,

Morphine, 128. Narcotine, 130. Strychnine, 132. Brucine, 134. Quinine, 136. Cinchonine, 139.

II. **Caractères des acides.**

A. *Acides minéraux* 140

Acides de l'arsenic, 140. Acide chromique, 144. Acide sulfurique, 145. Acide phosphorique, 148. Acide borique, 153. Acide fluorhydrique, 155. Acide carbonique, 157. Acide silicique, 158.

Acide sulfhydrique, 163. Acide chlorhydrique, 166. Acide bromhydrique, 167. Acide iodhydrique, 168.

Acide nitrique, 171. Acide chlorique, 173.

B. *Acides organiques* 174

Acide cyanhydrique, 174. Acide acétique, 176. Acide formique, 178. Acide benzoïque, 180.
Acide oxalique, 181. Acide tartrique, 184. Acide citrique, 186. Acide malique, 187.

TROISIÈME PARTIE.

MÉTHODE GÉNÉRALE D'ANALYSE.

I. **Essais préliminaires au chalumeau** 191
II. **Désagrégation et dissolution** 226
III. **Essais par la voie humide** 239
A. *Recherche des bases ou des métaux* 242
B. *Recherche des acides* 309

QUATRIÈME PARTIE.

ANALYSES SPÉCIALES.

I. **Détermination d'un sel** 328
II. **Recherche de l'arsenic dans les cas d'empoisonnement** 347
III. **Essai des eaux potables** 353
IV. **Analyse des mélanges gazeux** 357
V. **Analyse des matières végétales** 374
Extraction et analyse immédiate des matières végétales 374
Caractères de quelques principes végétaux 387
Cellulose, 387. Matière amylacée, 388. Gommes, 391. Sucre, 392. Glucose, 394.
Recherche des alcalis organiques dans les cas d'empoisonnement 396
Essais du sulfate de quinine 402
Essais des farines et du pain 406
Essais des huiles grasses 427
VI. **Analyse des matières animales** 439

Caractères des principales substances animales..... 4
Matières albuminoïdes, 439. Acide urique et urates, 442. Acide hippurique, 444. Acide lactique, 445. Bile, 446. Urée, 447. Créatine et créatinine, 451. Cystine, 452. Xanthine, 453.
Marche de l'analyse qualitative des secrétions animales 4
Analyse qualitative de l'urine..... 4
Analyse des calculs et des concrétions animales..... 4
Essais des taches de sang..... 4

PRÉCIS

DE

CRISTALLOGRAPHIE

SUIVI

D'UNE MÉTHODE SIMPLE

D'ANALYSE AU CHALUMEAU

D'APRÈS DES LEÇONS PARTICULIÈRES

DE M. LAURENT

PROFESSEUR DE CHIMIE A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX

Avec 175 figures dans le texte

PARIS

VICTOR MASSON

LIBRAIRE DES SOCIÉTÉS SAVANTES PRÈS LE MINISTÈRE DE L'INSTRUCTION PUBLIQUE

1, PLACE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE

Même maison, chez L. Michelsen, à Leipzig

1847

AVANT-PROPOS.

Le but que nous nous sommes proposé en publiant ce petit traité, a été de faciliter l'étude de la cristallographie, et de répandre l'emploi du chalumeau, dont l'usage est un peu trop négligé en France.

La méthode que nous avons suivie est précisément celle dont M. Laurent s'est servi dans un cours de minéralogie qu'il fit il y a quelque temps à un petit nombre d'élèves. Notre opuscule est un résumé exact des leçons de M. Laurent, et nous le publions avec son approbation.

MM. Rousseau frères, fabricants de produits chimiques, rue de l'École-de-Médecine, 9, ont, à notre demande, réuni dans un nécessaire très-portatif et du prix de 38 fr., tous les instruments et tous les réactifs nécessaires pour les analyses au chalumeau.

X.

PRÉCIS

DE

CRISTALLOGRAPHIE.

Lorsque les corps liquides ou gazeux passent, avec une lenteur convenable, à l'état solide, ils prennent ordinairement des formes polyédriques très-régulières auxquelles on donne le nom de *cristaux*.

La science qui a pour objet l'étude de ces différentes formes et des lois auxquelles elles sont soumises se nomme Cristallographie.

Depuis un temps immémorial, on a remarqué que certains minéraux se présentent avec des formes régulières; celles du cristal de roche, du diamant, etc., avaient excité l'admiration des anciens. Mais, jusqu'au milieu du siècle dernier, elles furent regardées comme des accidents ou des jeux de la nature. Ce fut Linné qui, le premier, fit remarquer que, loin d'être dues au hasard, elles étaient tellement constantes qu'elles pourraient un jour servir à caractériser les minéraux; mais il n'en connut qu'un petit nombre, et ne les considéra pas sous un point de vue qui fît avancer leur étude.

C'est à Romé de Lisle, minéralogiste français, qu'on doit le premier travail sur ce sujet. Il rassembla un grand

nombre de cristaux, mesura leurs angles, et reconnut qu'ils étaient constants pour une même espèce minéralogique. En comparant entre elles les formes les plus disparates qu'un même corps peut affecter, il fit voir qu'elles dépendaient toutes les unes des autres par un mode de dérivation très-simple. Mais c'est Haüy que l'on doit regarder comme le créateur de cette science. Aux observations faites jusqu'à lui, il en ajouta un grand nombre d'autres, et il parvint à les formuler par une loi mathématique d'une simplicité remarquable. Il donna en même temps la théorie de la formation des cristaux et de leurs changements de forme. Depuis ce savant, on n'a ajouté que peu de chose à la cristallographie.

Dans les corps organisés, les formes semblent avoir été définitivement arrêtées par la nature, chaque espèce en possède une qui lui est propre. Les minéraux paraissent, au premier coup d'œil, se soustraire à cette loi; chaque espèce se présente, en effet, tantôt sous une forme, tantôt sous une autre, et néanmoins toutes ces formes diverses servent à la caractériser. Cependant si on présentait à quelqu'un les divers échantillons de carbonate de chaux recueillis dans les différentes mines du globe, il serait frappé de la multitude de figures variées qui s'offriraient à ses regards, et il ne penserait certainement pas qu'elles peuvent servir à distinguer ce minéral des autres, surtout en voyant que certains cristaux de carbonate de chaux ressemblent plus à des cristaux d'autres substances qu'ils ne se ressemblent entre eux. Mais, pour le minéralogiste, ces nombreuses formes ne sont, pour ainsi dire, que des habits variables dans leurs formes extérieures, mais non dans leur caractère, sous lesquels se déguise constamment le même individu.

Nous allons examiner successivement la manière dont les cristaux s'accroissent, la cause de leurs changements

de formes, les lois auxquelles ils sont soumis, les différentes modifications qu'ils éprouvent par le choc, la chaleur, l'électricité et celles qu'ils font subir à la lumière.

Désirant donner dans cet opuscule, dont l'étendue est limitée, une idée suffisante de la cristallographie, nous admettrons, pour plus de concision, quelques hypothèses très-simples que nous examinerons plus tard, mais sur lesquelles nous appuierons d'abord nos démonstrations.

1° Tous les corps solides sont formés par la réunion de molécules juxtaposées.

2° Ces molécules sont semblables entre elles dans un même corps, mais différentes de celles d'un autre corps.

3° Les molécules ont des formes polyédriques, les plus simples que l'on puisse concevoir; le tétraèdre (ou pyramide à trois faces) et les prismes à 3 et à 4 pans.

4° Ces formes diffèrent entre elles, dans les différents corps, par les dimensions relatives de leurs arêtes et par la valeur de leurs angles.

5° Toutes les molécules sont douées de forces attractives dont les résultantes se confondent avec les axes ou lignes qui traversent symétriquement ces molécules.

6° L'intensité de ces forces varie par l'influence de causes extérieures, telles que la chaleur, l'électricité, la pression, la présence de corps étrangers, la nature du dissolvant, etc.

Nous établirons toutes nos démonstrations sur les molécules parallélipipédiques ou prismes à 4 pans; nous ferons voir ensuite comment elles peuvent s'appliquer aux tétraèdres et aux prismes à 3 pans.

Examinons ce qui doit arriver à de telles molécules lorsqu'elles passent de l'état fluide à l'état solide.

Dans les fluides, l'adhésion étant détruite par le calo-

rique ou par un dissolvant, les molécules sont libres et elles peuvent tourner sur elles-mêmes. Si on vient à diminuer le calorique ou la quantité du dissolvant, ces molécules obéiront à leur attraction réciproque et donneront naissance à un corps solide en se juxtaposant. Supposons donc qu'une première molécule *a* (fig. 1) se dépose sur un support quelconque placé au milieu du liquide, par exemple, sur l'extrémité d'un fil qui y serait suspendu. Soient *b*, *c*, *d*, *e* plusieurs autres molécules libres ou fluides placées autour de la première; la cause dissolvante venant à diminuer, ces molécules se déposeront à leur tour, mais non dans un lieu quelconque : attirées par la molécule *a*, elles lui présenteront leurs faces homologues et se déposeront régulièrement sur elle. Il en sera de même de deux autres molécules, non représentées dans la figure, l'une en avant, l'autre en arrière, et l'on aura un petit solide B (fig. 2) composé de 7 molécules. Soient *f*, *f* (fig. 3) d'autres molécules voisines du groupe B; elles seront attirées par les molécules qui le composent et se disposeront régulièrement dans les angles rentrants, en formant un nouveau solide C (fig. 4) composé, dans un plan, de 9 molécules, et en tout de 27; d'autres molécules libres *b*, *c*, *d* (fig. 4) se déposeront à leur tour, en formant un nouveau solide semblable au précédent, mais plus grand et renfermant 25 molécules dans un plan, et 125 en tout. L'accroissement se fera continuellement de la même manière, par juxtaposition régulière des molécules, sans que rien limite cet accroissement. Si l'on arrête la cristallisation dans un moment quelconque, on aura un cristal renfermant toujours un

Fig. 1.

Fig. 2 et 3.

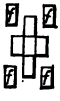
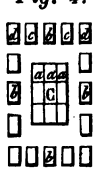


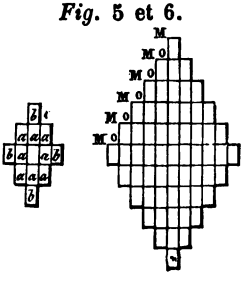
Fig. 4.



nombre cubique de molécules 1, 27, 125, 343, et ces nombres seront les cubes des nombres impairs 1, 3, 5, 7; la réunion symétrique de ces molécules ou cristaux élémentaires formera un cristal semblable à la molécule élémentaire, cristal que nous nommerons *primitif*, ou *forme primitive*.

Nous avons tacitement admis que, pendant toute la durée de l'accroissement du cristal, les forces attractives des molécules ne changeaient pas. Supposons maintenant que ces forces diminuent sous l'influence de causes extérieures, telles que la chaleur, la nature du dissolvant, la présence de corps étrangers, etc., et voyons ce qui arrivera lorsque les 9 premières molécules seront cristallisées (nous ne nous occuperons que de ce qui a lieu dans un plan, car le raisonnement serait le même pour les plans antérieurs et postérieurs). Soient *b*, *c*, *d* (fig. 4) des molécules libres placées autour du cristal; elles seront toutes soumises à l'influence attractive des molécules cristallisées, mais toutes ne seront pas également attirées. La résultante des forces des molécules *a*,*a*,*a* qui attirent *b*, est plus grande, vu l'inclinaison, que la résultante des forces qui attirent *c*, *c* et à plus forte raison *d*, *d*; admettons que la différence de ces résultantes soit telle que les 4 molécules *b*, *b*, *b*, *b* seules se déposent, on aura l'assemblage représenté (fig. 5). En continuant le même raisonnement, on aura la figure 6, et ainsi de suite. On doit voir que le cristal offrira, dans un moment quelconque de la cristallisation, un assemblage en losange différent du précédent (fig. 4) qui est rectangulaire. L'escalier Mo, Mo, formé par des

Fig. 5 et 6.



molécules invisibles, est lui-même invisible; on peut donc le considérer comme une ligne droite MM. Nous appellerons *cristal*, ou *forme secondaire*, ou *forme dérivée*, cette figure en losange formée par la réunion de *molécules primitives*.

Supposons que les forces attractives diminuent encore, et soient *aaaaa* (fig. 7) un premier noyau déjà formé, et *d*, *c*, *b*, *c*, *d* des molécules libres placées auprès de sa face supérieure (pour simplifier, nous ne considérerons que ce qui a lieu sur une face du cristal, car le raisonnement serait le même pour les autres), les 5 molécules *d*, *c*, *b*, *c*, *d* sont attirées par la résultante des forces des 5 molécules *a*; mais la molécule *b*, à cause de sa position, est plus fortement attirée que *c*, *c*, et celle-ci plus fortement que *d*, *d*. Admettons, comme précédemment, que la différence de ces résultantes soit telle que la molécule *b* seule puisse se déposer, on aura l'assemblage (fig. 8); en continuant le même raisonnement, on aura la figure 9, et ainsi de suite. Dans un moment quelconque de la cristallisation, si les forces attractives ne varient pas, on aura un assemblage semblable à celui de la figure 9, mais différent, par l'inclinaison de ses côtés, de celui de la figure 6; nous le nommerons encore cristal secondaire ou dérivé.

Fig. 7.

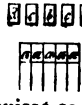
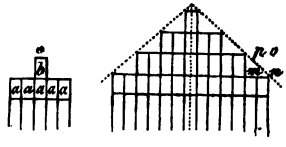


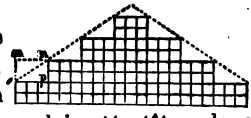
Fig. 8 et 9.



Rien ne s'oppose à ce que l'on admette plusieurs autres modes d'accroissement régulier produits par défaut de 1 molécule en hauteur sur 3, 4, 5, 6.... molécules en largeur, ou par 1, 2, 3, 4,... *n* molécules en hauteur, sur 1, 2, 3, 4,... *n'* molécules en largeur, comme dans la figure 10 qui représente un accroissement produit par

3 molécules en largeur sur 2 en hauteur.

Fig. 10.



Nous verrons plus tard que ces accroissements inégaux, auxquels on peut donner le nom de *retraits* ou *décroissements*, se produisent tantôt sur deux ou trois arêtes du solide, tantôt sur toutes les arêtes à la fois. Ils ont également lieu tantôt sur tous les angles solides, tantôt sur quelques-uns seulement. Avec un même corps, ou avec une même molécule primitive dont la forme est invariable, on peut donc obtenir, par des groupements réguliers, une foule de formes dérivées; mais tous ces cristaux dérivés sont liés au cristal primitif par une loi très-simple que nous allons faire connaître.

Dans la figure 6, les côtés du losange sont parallèles aux diagonales du cristal primitif ou aux diagonales de chaque molécule. Dans la figure 9, ils sont parallèles aux diagonales du petit rectangle *mnop* qui manquent dans l'angle rentrant; dans la figure 10, ils sont parallèles aux diagonales du petit rectangle *mnop*.

Fig. 11.

Si les molécules primitives étaient des prismes obliques comme les représente la figure 11, un des côtés *ab* serait parallèle à la grande diagonale du petit quadrilatère *mnop*, tandis que l'autre côté *ac* serait parallèle à la petite diagonale de ce même quadrilatère, ou à celle du quadrilatère *rrtt* formé par les 3 molécules en largeur et les 2 en hauteur qui manquent dans les angles rentrants.

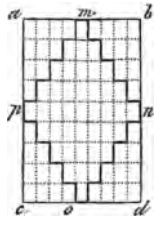
En un mot, l'inclinaison des côtés d'une forme dérivée sur la base de la forme primitive, est toujours égale à celle que donnent les diagonales des quadrilatères, formées de 1, 2, 3, 4,... *n* molécules en hauteur sur

1, 2, 3, 4,... n' molécules en largeur, avec cette même base ou les côtés de ces quadrilatères.

Si dans la nature on rencontrait des formes dérivées produites par des décroissements très-compliqués de molécules en largeur et en hauteur, il serait impossible de reconnaître si la loi d'inclinaison que nous venons de donner est vraie (loi qui suppose les dimensions relatives de la molécule primitive connues); mais si nous partons de cette idée, que la nature emploie toujours les moyens les plus simples pour produire les effets les plus variés, et si nous supposons qu'il n'existe que des rapports très-simples dans les décroissements, c'est-à-dire que n et n' sont des nombres simples, nous ferons une hypothèse qui a été vérifiée par l'observation.

Ayant fait voir comment les cristaux s'accroissent et changent de forme, nous allons, pour faciliter l'étude de la cristallographie, supposer que les cristaux dérivés se forment d'une manière inverse.

Fig. 12.

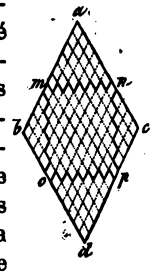


Soit *mnop* (fig. 12) une forme dérivée rhombe, produite par le décroissement de 1 molécule en hauteur sur 1 en largeur. On arriverait au même résultat (à la même forme) si l'on supposait que le cristal était d'abord rectangulaire *abcd*, et qu'on a enlevé sur les angles successivement 1 molécule en hauteur sur 1 en largeur; ce serait encore la même chose si l'on disait que la figure *mnop* a été produite en coupant, *tronquant*, les angles du rectangle parallèlement à ses diagonales.

Si la molécule primitive était un prisme rhomboïdal, elle pourrait donner un assemblage ou cristal primitif *abcd* (fig. 13). En tronquant les angles de ce rhombe parallèlement à ses diagonales, on aurait le rectangle

dérivé *mnop*. On peut donc dire indifféremment que le rectangle *mnop* dérive du rhombe *abcd* dont on a tronqué les angles, ou que celui-ci dérive du rectangle dont on a également tronqué les angles. Quoique les cristaux ne se forment pas de cette manière (par troncature), nous dirons désormais qu'une forme dérivée provient de troncatures faites sur les angles ou les arêtes de la forme primitive, suivant telle ou telle inclinaison.

Fig. 13.



Du clivage.

Si les cristaux sont formés, comme nous venons de le supposer, de molécules juxtaposées symétriquement, nous pouvons tirer les conséquences suivantes :

1° Si l'on donne au hasard un coup de marteau sur un cristal quelconque, il devra se diviser suivant les plans de jonction des molécules, en donnant des fragments terminés par des faces planes et parallèles aux faces de la forme ou de la molécule primitive ;

2° Quelles que soient les formes des cristaux dérivés, en eût-on mille différents les uns des autres (d'une même substance), si on les frappe, ils devront tous se briser en donnant des fragments toujours semblables à la forme primitive ; et chacun de ces fragments étant lui-même un assemblage de molécules primitives, il devra pouvoir se subdiviser à l'infini, par le choc, en d'autres fragments toujours semblables à la forme primitive. Ainsi, le cristal rhomboïdal *mnop* (fig. 12) devra se diviser en rectangles, et le cristal rectangulaire *mnop* d'une autre substance (fig. 13) devra se subdiviser en rhombes ;

3° Si la forme primitive est un cube, les 6 faces étant

égales, les molécules devront adhérer les unes aux autres avec la même force suivant leurs 6 faces. Il en résulte que, si l'on brise un tel cristal, il devra non-seulement se diviser avec la *même facilité*, suivant 3 directions perpendiculaires entre elles, mais encore il devra offrir des fragments dont les faces auront toutes le même aspect (éclatant, vif, terne, chatoyant, strié, etc.).

Si la forme primitive est un prisme droit à base carrée, le cristal devra se briser de la même manière parallèlement à ses 4 faces verticales, parce qu'elles sont égales, et d'une manière différente (plus facilement ou plus difficilement, avec des faces d'un aspect différent), parallèlement à ses 2 bases; car la résultante des forces attractives (cohésion) qui passe par les 2 bases n'est pas égale à celle des forces attractives qui correspondent aux 4 faces latérales.

En un mot, des cassures égales devront, dans un prisme quelconque, correspondre à des faces égales.

L'expérience confirme toutes ces conclusions, et elle prouve, de plus, ce que nous avons supposé plus haut, que les solides obtenus par la fracture des cristaux sont les plus simples que l'on puisse concevoir, c'est-à-dire des solides à 4, 5 et 6 faces.

Lorsqu'on brise un cristal en le subdivisant en fragments réguliers, on dit qu'on le *clive*, et le solide obtenu par le *clivage* représente la forme primitive.

Cependant toutes les substances ne sont pas susceptibles de se cliver; mais dans ce cas elles offrent le plus souvent des indices de clivage; tel est l'alun, par exemple, qui se brise d'une manière irrégulière, mais qui néanmoins offre dans sa cassure des stries qui sont l'indice d'un clivage imparfait.

Quelques substances se clivent très-facilement parallè-

lement à certaines faces de la forme primitive, et ne se clivent pas suivant les autres; tel est le mica qui cristallise en prisme droit, dont la base est un hexagone régulier. Il se clive avec une merveilleuse facilité parallèlement à sa base, mais ne donne aucun indice de clivage suivant ses 6 pans.

On peut vérifier la loi des clivages sur le gypse et sur la chaux carbonatée, qui est si abondante et se présente sous tant de formes dérivées. Le premier se rencontre en assez grande quantité à Montmartre, et il n'est pas difficile de s'en procurer des cristaux de la grosseur du poing qui se clivent dans trois directions différentes. A l'aide d'un canif, on en détache, dans un sens, avec la plus grande facilité, des lames parfaitement planes, brillantes et aussi minces qu'une feuille de papier. Ces feuilles se brisent perpendiculairement à leus grandes faces suivant deux autres directions obliques l'une sur l'autre; mais l'un de ces clivages, qui s'obtient en pliant la lame entre les doigts, est sec et brillant, tandis que l'autre est mou et terne. La forme primitive du gypse est donc un prisme droit à base de parallélogramme obliquangle et non à base rhombe (4 côtés égaux); car, si la base avait cette dernière forme, les 4 pans verticaux étant égaux, ils devraient avoir des clivages correspondants égaux, ce qui n'est pas.

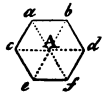
La chaux carbonatée se laisse cliver avec la même facilité suivant 3 directions (ou 6 avec les parallèles), en donnant une forme primitive qui est un solide à 6 faces qui sont toutes des rhombes égaux et également inclinés les uns sur les autres.

Des formes types.

Pour expliquer la transformation des formes les unes dans les autres, nous avons vu qu'il est indifférent de

supposer qu'un rhombe provient de la troncature des angles d'un rectangle, ou que celui-ci s'obtient en tronquant les angles d'un rhombe.

Fig. 14.



Soit encore A (fig. 14) la base d'un prisme droit susceptible de se cliver perpendiculairement à cette base et parallèlement aux côtés *ab*, *ac*, *bd*, et par conséquent suivant les diagonales *af*, *be* et *cd*. Il est évident que l'on pourra obtenir par les 6 clivages faits également sur les 6 pans, un nouveau prisme hexagonal plus petit que le premier; ou bien en fendant le prisme par le centre A, suivant *af*, *cd*, *ac*, on obtiendra 6 nouveaux prismes à base de triangle équilatéral. Soit B (fig. 15), un de ces prismes triangulaires. On pourra le cliver sur les angles *a*,*b*,*c* et le subdiviser ainsi en 4 nouveaux prismes triangulaires, ou en 3 prismes triangulaires et un prisme hexagonal C (fig. 16). Nous pouvons donc indifféremment considérer le prisme hexagonal comme un prisme triangulaire dont les arêtes verticales sont tronquées, ou celui-ci comme le résultat du clivage du prisme hexagonal.

Fig. 15.

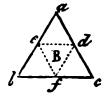


Fig. 16.

En général, on se représente plus facilement la construction d'un édifice à surfaces planes, comme le résultat de l'assemblage de parallélipipèdes ou prismes à 4 pans; nous supposerons donc que toutes les molécules primitives des différents corps sont des parallélipipèdes (le prisme à base rhombe pouvant être considéré comme composé de 2 prismes triangulaires qui représenteraient la molécule primitive obtenue par le clivage, etc.).

Cela posé, nous dirons que toutes les formes cristallines, observées jusqu'à présent, pourraient être obtenues en tronquant (non pas arbitrairement, mais en suivant la loi d'inclinaison que nous avons donnée plus haut) les

angles solides ou les arêtes des 6 parallélipipèdes que nous allons décrire, auxquels on donne le nom de *type* ou de *système cristallin,* et que l'on distingue les uns des autres par la grandeur relative de leurs arêtes et l'inclinaison réciproque de celles-ci.

Tout parallélipipède possède 3 axes ou lignes de symétrie qui passent par le centre de deux faces opposées ; par conséquent ces trois axes se rencontrent en un point qui est le centre d'un parallélipipède. Tout plan qui passe par le centre d'un parallélipipède coupe ce solide en deux parties égales.

On appelle axe principal celui qui réunit le plus de symétrie autour de lui.

Ainsi dans le prisme droit, dont la base est un carré, on appelle axe principal la ligne qui traverse le centre des deux carrés, parce que les angles, faces et arêtes semblables sont semblablement disposés par rapport à cette ligne.

Si les 3 axes sont inégaux sans qu'il y en ait un qui réunisse autour de lui plus de symétrie que les autres, on dit que le solide a 3 axes indifférents.

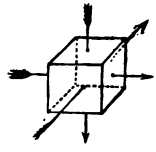
Si les 3 axes sont égaux, comme dans le cube, on peut considérer indifféremment l'un de ces axes comme l'axe principal.

Pour étudier un cristal, l'observateur doit toujours le placer en face de lui, de manière que l'axe principal, s'il y en a un, ou un axe quelconque, dans le cas contraire, soit vertical. Un des autres axes doit être dirigé perpendiculairement sur l'observateur. Il est très-important que l'on ait bien présent dans la mémoire, ce qui est d'ailleurs très-facile, l'égalité ou l'inégalité des arêtes, faces et angles des 6 formes types que nous allons décrire, car c'est sur cette égalité que reposent les lois de modification que nous exposerons dans un instant.

SYSTÈME I.

Cubique.

Fig. 17.

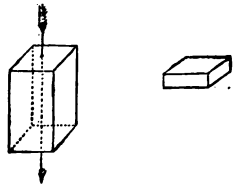


Axes.	3 égaux et perpendiculaires.
Faces.	6 carrés égaux.
Angles solides.	8 droits égaux.
Arêtes.	12 égales.

SYSTÈME II.

Prisme droit à base carrée.

Fig. 18 et 18 *bis*.



Axes.	3 perpendiculaires.	2 égaux. 1 inégal vertical, (*axe principal*).
Faces, 2 espèces.	4 rectangulaires égales. 2 carrées (la face supérieure et l'inférieure portent l'une et l'autre le nom de base du prisme).	

Angles.	8 droits égaux.
Arêtes, 2 espèces.	4 verticales. 8 horizontales.

SYSTÈME III.

Prisme droit à base rectangulaire.

Fig. 19.

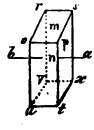
Axes.	3 perpendiculaires inégaux.
Faces, 3 espèces.	2 rectangulaires. 2 id. 2 id.
Angles.	8 égaux et droits.
Arêtes, 3 espèces.	4 4 4

SYSTÈME IV.

Prisme oblique à base rectangulaire.

On peut mettre un axe quelconque verticalement. Si on le plaçait de sorte que l'axe *ab* fût vertical, on aurait alors un prisme droit à base de parallélogramme obliquangle. Par convention seulement, on place ce prisme de sorte qu'une des faces rectangulaires *m* soit inclinée comme un pupitre, tandis que l'autre *n* est verticale.

Fig. 20.



Axes.	3 inégaux dont un *a,b,* est perpendiculaire sur les 2 autres.
Faces.	2 rectangles. 2 id. 2 parallélogrammes obliquangles.

Angles.	4 obtus. 4 aigus.
Arêtes.	4 verticales à angle droit. 4 inclinées à angle droit. 2 horizontales à angle obtus. 2 horizontales à angle aigu.

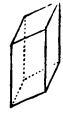
On compte dans ce solide quatre espèces d'arêtes, quoique sous le rapport de la longueur il n'y en ait que de 3 espèces. Mais en cristallographie, il ne suffit pas, pour que deux arêtes soient égales, qu'elles aient la même longueur, il faut encore que les plans dont elles sont l'intersection fassent entre eux un même angle. Ainsi l'arête *rs* quoique égale en longueur à l'arête *op*, n'est cependant pas de même espèce que celle-ci ; *rs* est égal à *tu* et $op = vx$.

SYSTÈME V.

Prisme oblique à base de parallélogramme obliquangle.

Ce prisme repose seulement sur un angle.

Fig. 21.



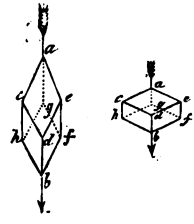
Axes.	3 inégaux et inégalement inclinés les uns sur les autres.
Faces, 3 espèces.	égales 2 à 2.
Angles, 4 espèces.	égaux 2 à 2.
Arêtes, 6 espèces.	égales 2 à 2.

Une chose quelconque (face, angle ou arête) n'a dans ce système que son opposée qui lui soit égale.

SYSTÈME VI.

Rhomboédrique.

Fig. 22, 22 *bis*.



Axes.	3 égaux et également inclinés les uns sur les autres, passant par le milieu des faces.
Faces.	6 rhombes égaux.
Angles, 2 espèces.	2 égaux, *a* et *b*. 6 égaux, *c*, *d*, *e*, *f*, *g*, *h*.
Arêtes, 2 espèces.	6 égales partant 3 par 3 des sommets *a* et *b*. 6 égales allant en zigzag autour du prisme : *cd*, *de*, *ef*, *fg*, *gh* et *hc*.

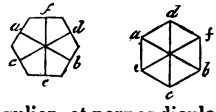
Pour mieux concevoir les tranformations de ce système, au lieu de trois axes, nous en supposerons 4 dont un principal et 3 autres égaux entre eux, également inclinés les uns sur les autres (de 60°) mais tous perpendiculaires sur l'axe principal. *ab* étant l'axe principal, que l'on ima-

gine trois autres lignes horizontales allant

du milieu de	*cd*	au milieu de	*gf*
»	*de*	»	*gh*
»	*ef*	»	*ch*

ces trois lignes représenteront les 3 axes secondaires.

Fig. 23, 24.



Les 4 axes sont disposés comme ceux d'un prisme droit à base d'hexagone régulier. Soient A et B une section faite par le milieu d'un prisme droit à base d'hexagone régulier, et perpendiculairement sur l'axe du prisme les trois lignes *ab*, *cd*, *ef*, représenteront les 3 axes secondaires allant du milieu d'une arête au milieu de son opposée (fig. 23) ou d'un angle à son opposé (fig. 24); l'axe vertical et principal est alors perpendiculaire sur les 3 axes secondaires.

Il y a deux variétés de Rhomboèdres : les rhomboèdres obtus (fig. 22 *bis*) et les rhomboèdres aigus (fig. 22). Le cube placé sur un de ses angles solides pourrait être considéré comme la limite des rhomboèdres aigus et obtus.

Lois de symétrie.

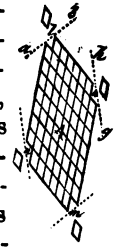
S'il est vrai que les cristaux changent de forme, comme notre théorie moléculaire nous a conduits à le supposer, il est évident que lorsqu'un décroissement ou une troncature aura lieu sur une arête ou sur un angle solide, il faudra que cette troncature se répète sur toutes les arêtes ou sur tous les angles égaux ; car il n'y a pas de raison pour qu'une modification, qui a lieu sur un angle ou sur une arête, ne se répète pas sur toutes les arêtes ou sur tous les angles égaux, les forces attractives étant les mêmes sur les angles et sur les arêtes semblables.

Il est encore évident que si une troncature (décroissement) se fait sur un angle, elle ne devra pas se repro-

duire sur les angles différents, ou bien, si cette troncature a lieu, elle sera différente.

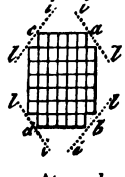
Soit en effet A (fig. 25) un noyau dont l'une des faces est un parallélogramme obliquangle et *l*, *m*, *n*, *o*, 4 molécules libres attirées par les molécules qui forment les angles rentrants. Ces angles sont de 2 espèces, 2 obtus et 2 aigus. Les résultants des forces attractives qui agissent sur *l* et *m* sont égales, mais différentes (à cause de l'inclinaison) de celles qui agissent sur *o* et sur *n*. Les forces qui s'opposent à la cristallisation peuvent être suffisantes pour retenir *o* et *n* en dissolution, mais pas assez pour s'opposer à la cristallisation des molécules *m* et *l*; on aura alors un parallélogramme dont les 2 angles obtus et égaux seront tronqués. Supposons que les forces attractives qui agissent aux 4 angles du parallélogramme ne suffisent pas pour faire cristalliser les 4 molécules *l*, *m*, *n*, *o*; les 4 angles, quoique inégaux, seront à la vérité tronqués, mais ils ne le seront pas de la même manière; car la facette *ab* diagonale d'une molécule, sera plus petite que la facette *gh*, seconde diagonale de cette molécule. De plus, les angles *aln*, *olb*, que fait la facette *ab* avec les côtés du parallélogramme, ne sont pas égaux aux angles *hol*, *gom*, que fait la facette *gh* avec les mêmes côtés du parallélogramme.

Fig. 25.

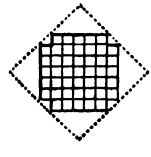


Si la figure était un rectangle, les 4 angles étant égaux, ils seraient tous les 4 tronqués également (fig. 26); mais l'inclinaison des facettes *li* ne serait pas la même sur les arêtes *ab* et *cd*, que sur les arêtes *ab* et *ac*.

Fig. 26,



27.



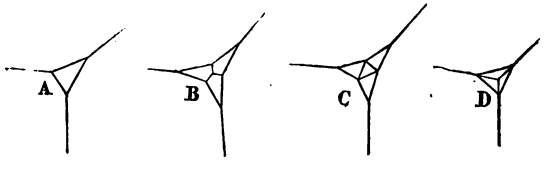
Si la figure était un carré (fig. 22), les 4 angles seraient également tronqués; de plus, l'inclinaison des facettes serait la même sur les 2 côtés adjacents; ainsi les facettes, prolongées suffisamment, reproduiraient un nouveau carré.

Nous résumerons ces conséquences dans la loi suivante que l'expérience confirme complétement.

Les modifications qui ont lieu, au moyen de troncatures, sur certaines parties d'un cristal, se reproduisent de la même manière sur toutes les parties de même espèce, et ne se reproduisent pas, ou si elles le font, c'est d'une manière différente, sur les parties différentes.

Les facettes produites par les troncatures sont également inclinées sur les faces adjacentes si celles-ci sont égales, et inégalement inclinées si les faces adjacentes sont inégales.

Fig. 28, 29, 30, 31.



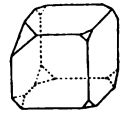
Ainsi, si l'angle solide d'un cube est modifié par une facette A (fig. 28), celle-ci sera un triangle équilatéral. S'il y a 3 troncatures sur cet angle, les 3 troncatures seront également inclinées sur les faces ou sur les arêtes du cube B (fig. 29).

Il ne pourrait pas y avoir 2 facettes seulement sur un angle du cube.

S'il y avait 4 facettes modifiant C (fig. 30), elles seraient de 2 espèces : l'une correspondrait à la facette de la figure 28, et les 3 autres aux facettes de la figure 29 ou de la figure 31.

Les arêtes ou les angles solides peuvent être tronqués plus ou moins profondément ; rien ne limite l'accroissement des facettes modifiantes : elles font même souvent disparaître les faces de la forme primitive. C'est ainsi qu'un prisme droit à base rectangulaire, tronqué sur ses 4 arêtes verticales peut d'abord donner un prisme à 8 pans, puis un prisme droit à base rhombe.

Fig. 32.



La longueur des arêtes, ou les dimensions des faces, dans un même cristal, n'ont aucune valeur en cristallographie. Ainsi une substance qui cristallise dans le système cubique peut avoir un, deux, ou trois de ses angles légèrement tronqués, tandis que tous les autres le sont très-profondément (fig. 32) ; c'est l'inclinaison des faces qui détermine leur égalité, et non leur dimension prise au compas. Il est même très-rare de rencontrer un *cube* à peu près *cubique*; tous les angles sont bien de 90°, mais presque toujours certaines faces sont plus grandes que d'autres.

Mais alors, demandera-t-on, si cette inégalité peut avoir lieu, à quoi pourra-t-on reconnaître si le cristal que l'on rencontre est un cube, ou un prisme droit à base carrée, ou un prisme droit à base rectangle ?

Le moyen est facile ; il suffira d'examiner les modifications ou troncatures. Si une arête est tronquée, et si le cristal est un cube, les autres arêtes seront également tronquées et également inclinées sur les faces adjacentes. Si c'est un prisme droit à base rectangle, 4 arêtes seulement seront tronquées. S'il y a 8 troncatures, 4 seront d'une espèce, et 4 d'une autre. Si les 12 arêtes sont tronquées, il y aura 3 espèces de troncatures, qui se reconnaîtront par la mesure des angles.

Cependant l'on rencontre quelquefois des cristaux qui n'offrent aucune modification. Dans ce cas on a recours

soit à l'éclat des faces, soit au clivage pour déterminer le système auquel ils appartiennent. Supposons qu'il y ait 3 clivages perpendiculaires; si les trois clivages sont égaux, c'est le système cubique;

S'il y en a deux égaux, c'est le prisme droit à base carrée;

Si les trois clivages sont inégaux, c'est le prisme droit à base rectangulaire. Supposons que le cristal n'offre que 2 clivages, ce n'est pas un cube; s'ils sont égaux, c'est le prisme à base carrée (les clivages correspondent alors aux pans du prisme); s'ils sont inégaux, c'est le prisme rectangulaire. Enfin s'il n'y a qu'un clivage, c'est ou un prisme droit à base carrée (le clivage correspond à la base), ou un prisme rectangulaire. Enfin à défaut de modifications et de clivages, on possède encore d'autres moyens pour déterminer le système auquel appartient un cristal; nous les indiquerons plus loin.

Nous avons dit qu'un cube dont une arête est tronquée devait avoir ses 11 autres arêtes tronquées. Cependant on rencontre quelquefois des cristaux d'une même substance où cette symétrie n'existe pas. Ainsi, que l'on examine de l'alun, qui cristallise en octaèdre régulier dont les 12 arêtes et les 6 angles sont égaux, on apercevra quelquefois de petites troncatures seulement sur 2 ou 3 angles et sur 1, 2, 3, 4 arêtes. Néanmoins cette espèce d'avortement des facettes n'est pas regardée comme une anomalie à la loi de symétrie. La position du cristal dans le vase où il s'est formé, la proximité des parois ou d'autres cristaux, ont plus ou moins empêché le cristal de se développer, autant dans un sens que dans un autre; et si, d'ailleurs, on examine avec une loupe ces angles ou ces arêtes non tronqués, on apercevra presque toujours de petites facettes qui rétablissent la symétrie. D'autres cristaux pris à côté du premier, feront voir des troncatures sur tous leurs angles.

Nous avons dit que les facettes modifiantes pouvaient faire disparaître les faces de la forme primitive, en donnant, par conséquent, un nouveau cristal. Celui-ci, comme nous allons le démontrer, appartient toujours au même système cristallin. Ainsi tous les cristaux qui dérivent du cube (d'après la loi de symétrie) appartiennent au système cubique, c'est-à-dire qu'ils possèdent tous 3 axes égaux et perpendiculaires. Un prisme peut être tronqué à la fois sur ses angles et sur ses arêtes; chaque angle et chaque arête peuvent être remplacés, non-seulement par une facette, mais quelquefois par 2, 3, 4, 5, 6 facettes; on obtient alors des formes dérivées qui ont 50, 100 faces et plus. Il semble, au premier coup d'œil, qu'il doit être très-difficile de reconnaître toutes ces formes et de découvrir le système auquel elles appartiennent. Cependant rien n'est plus facile; mais pour cela il ne faut pas oublier la loi de symétrie et la distribution des axes dans les 6 types cristallins; il ne faut pas oublier de mettre toujours l'axe principal, s'il y en a un, ou, dans le cas contraire, un axe quelconque verticalement; enfin, il faut toujours admettre que si un prisme subit des modifications, la position des 3 axes reste invariable par rapport à l'observateur.

Cela étant bien entendu, nous allons donner quelques exemples de modifications des divers systèmes cristallins. Pour se familiariser avec l'étude des transformations, on peut faire soi-même avec de l'argile ou de la craie les 6 formes fondamentales et à l'aide d'un couteau, ou mieux d'une râpe, tronquer peu à peu les angles et les arêtes, en se conformant rigoureusement à la loi de symétrie; on parviendra ainsi en peu de temps à reconnaître, au premier coup d'œil, à quel système appartient un cristal quelconque dérivé.

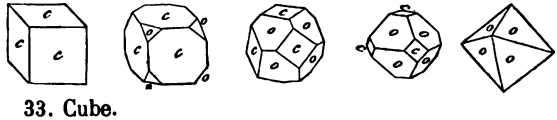
Il ne faut un peu d'habitude que pour reconnaître les cristaux dont on ne voit qu'une partie des faces, et surtout de ceux dont certaines facettes modifiantes ont pris beaucoup plus d'accroissement que les autres de même espèce.

Modifications du système cubique.

(Les mêmes lettres indiquent les faces semblables dans une même figure et toutes les faces ou facettes correspondantes dans les autres figures.)

Figures 33 à 37. *Transformation du tube en octaèdre régulier.*

Fig. 33, 34, 35, 36 37.



33. Cube.

34. Cube tronqué sur les angles qui sont remplacés par des facettes triangulaires équilatérales.

35. Cube plus profondément tronqué.

36 » » .

37. Octaèdre régulier. Les troncatures faites sur les angles du cube ont fait disparaître les faces de celui-ci, et de chacune de ces faces il ne reste plus qu'un point qui est un des sommets de l'octaèdre.

Les 8 angles du cube sont remplacés par 8 triangles équilatéraux.

Les 6 faces du cube sont remplacées par 6 pyramides à 4 faces.

Les 12 arêtes du cube ont changé de position.

Les 3 axes n'ont pas changé de place; ils passent par les 6 sommets de l'octaèdre.

En remontant les figures de 37 à 33, on voit qu'en

tronquant les 6 sommets de l'octaèdre, on revient peu à peu au cube.

Passage du cube au dodécaèdre rhomboïdal.

Fig. 38, 39, 40.

38. Cube tronqué sur ses 12 arêtes.
39. Cube tronqué plus profondément.
40. Dodécaèdre rhomboïdal.

Les 3 axes du cube passent par les 6 sommets à 4 faces du dodécaèdre.

Les 6 faces du cube sont remplacées par 6 sommets à 4 faces.

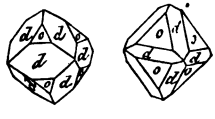
Les 8 angles du cube sont remplacés par 8 sommets à 3 faces.

Les 12 arêtes du cube sont remplacées par 12 rhombes égaux.

En tronquant les 6 sommets égaux, on retomberait sur le cube.

Passage du dodécaèdre à l'octaèdre.

Fig. 41, 42.



On voit que les 8 angles solides du cube qui passe au dodécaèdre, se métamorphosent en 8 angles plus obtus,

qui ont la même position relative dans le dodécaèdre ; donc en tronquant ces 8 angles dans le dodécaèdre, on aura d'abord la figure 41, puis la figure 42 qui, enfin, donnera l'octaèdre régulier (fig. 37).

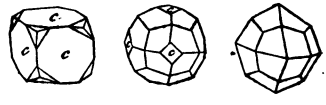
Passage de l'octaèdre au dodécaèdre.

C'est l'inverse de celui que nous venons de voir. Les 12 arêtes de l'octaèdre étant tronquées donnent d'abord la figure 42, puis 41 et 40.

Les 12 petites diagonales des rhombes du dodécaèdre forment un cube, et les 12 grandes diagonales de ces mêmes rhombes forment l'octaèdre régulier.

Passage du cube au trapézoèdre.

Fig. 43, 44, 45.



43. Cube dont chaque angle est modifié par 3 facettes égales.

44. Modification plus profonde.

45. Modification achevée ou trapézoèdre. C'est un solide à 24 faces égales et trapézoïdales (8 angles du cube × par 3).

Les 3 axes passent par les 6 sommets quadruples et égaux à base carrée.

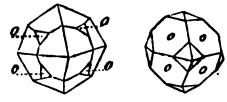
Les six faces du cube sont remplacées par les 6 sommets précédents.

Les 8 angles sont changés en 8 angles triples obtus.

Les 12 arêtes sont remplacées par 12 sommets à 4 faces et à base rhombe.

Passage de l'octaèdre au trapézoèdre.

Fig. 46, 47.



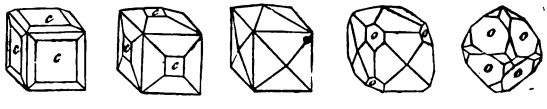
Puisque les 8 angles du cube ont donné les 8 angles triples du trapézoèdre, il en résulte qu'en tronquant ces 8 angles sur le trapézoèdre, on aurait d'abord la figure 46, puis 47, enfin l'octaèdre régulier ; et réciproquement en coupant les 6 sommets de l'octaèdre, à 4 faces sur chaque sommet, on aurait d'abord la figure 47, puis 46, enfin 45.

Passage du dodécaèdre au trapézoèdre.

En tronquant les 24 arêtes du dodécaèdre.

Passage du cube à l'hexatétraèdre.

Fig. 48, 49, 50, 51, 52.



En remplaçant chaque arête du cube par 2 facettes, on aura d'abord la figure 48, puis 49, enfin 50, qui est l'hexatétraèdre.

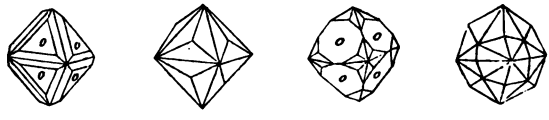
Si on le considère avec un peu d'attention, on verra facilement que c'est un cube dont chaque face est sur-

montée d'une pyramide très-surbaissée. En tronquant ses sommets à 4 faces, on reviendrait au cube.

Les angles du cube y sont remplacés par 6 angles à 6 faces; donc en tronquant ces angles, on obtiendra d'abord la figure 51, puis 52, enfin l'octaèdre régulier; et réciproquement, en faisant 4 troncatures sur chaque angle de l'octaèdre, on obtiendra la figure 52, puis 51 et 50.

Autres polyèdres à 48 et à 24 faces.

Fig. 53, 54, 55, 56.



La figure 53 représente l'octaèdre dont chaque arête est remplacée par 2 facettes. Figure 54, la modification est achevée. On voit facilement que c'est un octaèdre dont chaque face est surmontée d'une pyramide à 3 faces très-surbaissée.

La figure 55 offre un octaèdre dont chaque sommet est remplacé par 8 facettes (6 × 8) et donne enfin la figure 53, solide à 48 faces.

En tronquant les 6 sommets à 8 faces de la figure 54, on aurait le cube.

En tronquant les 8 sommets à 3 faces, on aurait l'octaèdre.

En tronquant les 12 arêtes qui vont d'un sommet à 8 faces à un autre à 8 faces, on aurait le dodécaèdre.

Tous les cristaux du système cubique se reconnaissent au premier coup d'œil; ils sont, pour ainsi dire, sphériques, c'est-à-dire que tous les angles de même espèce sont tangents à une sphère.

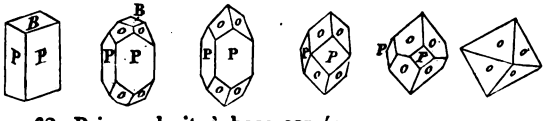
Modifications du prisme droit à base carrée.

Fig. 57, 58, 59, 60, 61.

Soit A la base de ce prisme; on voit qu'en tronquant les arêtes verticales on aura d'abord un prisme à 8 pans (base B), puis un autre prisme à base carrée C inscrite dans la première. On pourrait aussi avoir un prisme à 8 pans dont la base serait D, ou un prisme à 12 pans dont la base serait E. On les reconnaîtra facilement, parce que ces prismes ont 2 axes égaux perpendiculaires passant soit par le milieu des arêtes du carré A, soit par les angles opposés. C'est l'égalité par 4 ou ses multiples qui domine dans ce système.

Passage du prisme à l'octaèdre à base carrée.

Fig. 62, 63, 64, 65, 66, 67.



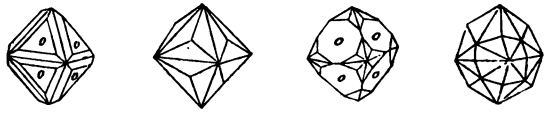
62. Prisme droit à base carrée.
63. id. modifié sur ses 8 angles.
64. id.
65. id. C'est un dodécaèdre formé comme celui du cube de 12 rhombes, mais avec cette différence qu'ils ne sont pas tous égaux. Il y en a 4 d'une espèce, résidu des faces verticales du prisme, et 8 d'une autre

montée d'une pyramide très-surbaissée. En tronquant ses sommets à 4 faces, on reviendrait au cube.

Les angles du cube y sont remplacés par 6 angles à 6 faces; donc en tronquant ces angles, on obtiendra d'abord la figure 51, puis 52, enfin l'octaèdre régulier; et réciproquement, en faisant 4 troncatures sur chaque angle de l'octaèdre, on obtiendra la figure 52, puis 51 et 50.

Autres polyèdres à 48 et à 24 faces.

Fig. 53, 54, 55, 56.



La figure 53 représente l'octaèdre dont chaque arête est remplacée par 2 facettes. Figure 54, la modification est achevée. On voit facilement que c'est un octaèdre dont chaque face est surmontée d'une pyramide à 3 faces très-surbaissée.

La figure 55 offre un octaèdre dont chaque sommet est remplacé par 8 facettes (6 × 8) et donne enfin la figure 53, solide à 48 faces.

En tronquant les 6 sommets à 8 faces de la figure 54, on aurait le cube.

En tronquant les 8 sommets à 3 faces, on aurait l'octaèdre.

En tronquant les 12 arêtes qui vont d'un sommet à 8 faces à un autre à 8 faces, on aurait le dodécaèdre.

Tous les cristaux du système cubique se reconnaissent au premier coup d'œil; ils sont, pour ainsi dire, sphériques, c'est-à-dire que tous les angles de même espèce sont tangents à une sphère.

73. Prisme dont chaque angle est remplacé par 2 facettes et passant à la figure 74, formée de 2 pyramides à 8 faces opposées base à base.

75. Octaèdre dont les 2 sommets égaux sont tronqués. Ou bien, prisme droit à base carrée dont les 8 arêtes horizontales sont tronquées.

76. La même forme, mais dont les 4 angles égaux à 4 faces sont tronqués et passant à un autre prisme à base carrée.

77. Octaèdre dont les 2 sommets égaux sont remplacés chacun par 4 faces et passant à un autre octaèdre à base carrée.

Modifications du prisme droit à base rectangulaire.

Fig. 78, 79, 80, 81, 82, 83.

Soit A la base d'un pareil prisme. En tronquant les arêtes verticales, on obtiendrait un prisme droit à base rhombe inscrit dans le premier.

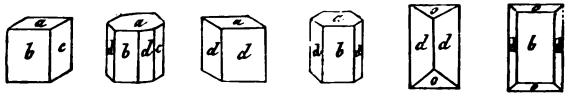
On peut faire passer les 2 axes horizontaux par le milieu des côtés, figure B, ou par les angles opposés, figure C. Dans le premier cas, on a 2 axes inégaux, *mais perpendiculaires ;* dans le second, 2 axes égaux, *mais inclinés.*

Dans le prisme à base rhombe, figures D et E, on a également 2 axes horizontaux inégaux, mais perpendiculaires, ou bien égaux, mais inclinés.

En prenant une face quelconque du prisme rectangulaire pour base, on peut donc avoir 3 prismes à base rhombe correspondants, puisque le prisme rectangulaire peut se mettre dans 3 positions différentes.

Il en est de même du prisme droit à base rhombe ; mais alors si la base rhombe, *r*, est placée verticalement (F.), on le considérera comme un prisme droit à base rectangulaire, dont les 4 arêtes horizontales parallèles et semblables sont tronquées.

Fig. 84, 85, 86, 87, 88, 89.



84. Prisme droit à base rectangulaire ; *a* la base, *b* un pan, *c* l'autre.

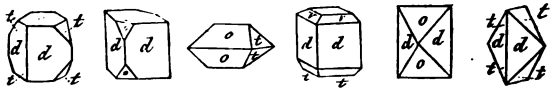
85. Prisme dont les 4 arêtes verticales sont tronquées et passant à la figure 86, qui est le prisme droit rhomboïdal.

87. Le prisme 86, dont les 2 arêtes verticales et obtuses sont tronquées ; c'est donc un prisme à 6 pans portant les 2 faces *b* de la figure 84.

88. C'est la figure 86, dont les 4 angles solides obtus sont tronqués. Les facettes *o* correspondent aux 4 arêtes horizontales semblables du prisme 84.

89. C'est 88, dont l'arête verticale obtuse tronquée donne la face *b* du prisme fondamental.

Fig. 90, 91, 92, 93, 94, 95.



90. Prisme rhomboïdal dont les 4 angles aigus et égaux sont tronqués.

91. Le même que 88, mais moins avancé.

92. Octaèdre cunéiforme (allongé en coin) dont la

base est un rectangle. On l'obtient soit en tronquant les 4 arêtes de chaque base du prisme rectangulaire, soit les 8 angles solides du prisme rhomboïdal.

93. Le prisme rhomboïdal, dont les 8 arêtes égales sont tronquées.

94. C'est le prisme rhomboïdal 86 dont les angles obtus sont tronqués. On peut le considérer comme un octaèdre à base rectangulaire, mais dont l'axe, qui passe par le sommet des 2 pyramides, est horizontal.

95. Autre octaèdre à base rectangulaire provenant de la troncature des angles aigus du prisme rhomboïdal, 86.

Fig. 96, 97, 98, 99.

96. Prisme rhomboïdal, 86, dont les 8 angles sont tronqués, et passant à un autre octaèdre à base rectangulaire (axe vertical).

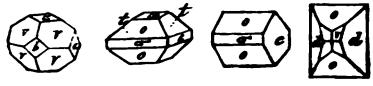
97. L'octaèdre 94, dont les 8 arêtes sont tronquées. Les 8 facettes *vv* correspondent aux 8 angles solides du prisme droit à base rectangulaire, ou aux 8 arêtes égales du prisme rhomboïdal.

98. C'est la figure 97, dont les facettes *vv* ont fait disparaître presque toutes les autres faces. Cette figure représente un octaèdre dont la base est un rhombe. Placé de sorte qu'un axe quelconque soit vertical, les pyramides dont les sommets sont traversés par l'axe vertical sont toujours à base rhombe.

On peut encore obtenir cet octaèdre en tronquant les 8 angles du prisme rectangulaire.

99. Le même que le précédent, ayant 2 sommets tronqués.

Fig. 100, 101, 102, 103.



100. Le même que le précédent, ayant les 6 sommets tronqués. On voit que ces 6 troncatures reproduiraient le prisme rectangulaire.

On pourrait, en modifiant les arêtes, les angles de toutes les formes précédentes, obtenir une variété infinie de cristaux. Mais dans ceux-ci on reconnaîtra toujours, abstraction faite des facettes, soit un prisme rectangulaire ou rhomboïdal, soit un octaèdre rectangulaire ou rhomboïdal, en un mot, des polyèdres traversés symétriquement par 3 axes inégaux et perpendiculaires.

Modifications du prisme oblique à base rectangulaire.

Fig. 104, 105, 106, 107, 108.

104. Prisme oblique à base, *a*, rectangulaire. Par la troncature des arêtes verticales, on obtient d'abord un prisme à 8 pans, puis un prisme oblique à base rhombe (fig. 106). La figure 105 représente le prisme rhomboïdal pointé, obtenu par le prisme rectangulaire qui l'enveloppe. Suivant l'inclinaison des troncatures sur les pans du prisme rectangulaire, on obtient soit un prisme oblique rhomboïdal dont la petite diagonale de la base est horizontale (fig. 106), soit un prisme dont la grande diagonale est horizontale (fig. 107).

108. Prisme à 6 pans.

Si l'on a bien saisi la transformation des trois premiers types, les figures suivantes suffiront pour faire voir comment le prisme oblique à base rectangulaire ou rhomboïdale se métamorphose.

Fig. 109, 110, 111, 112, 113.

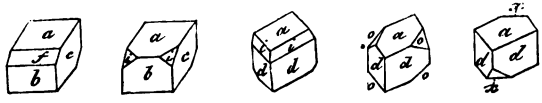
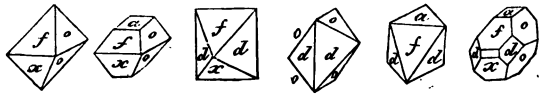


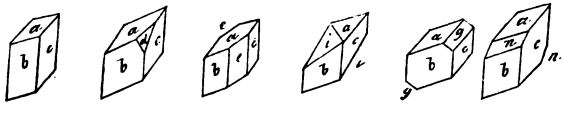
Fig. 114, 115, 116, 117, 118, 119.



Modifications du prisme oblique à base de parallélogramme obliquangle.

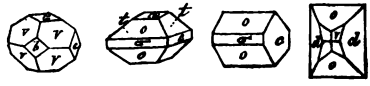
Dans ce système, qui est peu régulier, les modifications, quoique susceptibles de varier à l'infini, sont cependant peu nombreuses.

Fig. 120, 121, 122, 123, 124, 125.



Une arête ou un angle tronqué n'entraîne nécessairement que la troncature de l'angle ou de l'arête opposée, puisque dans ce système il n'y a que les arêtes ou les angles opposés qui soient égaux. Cependant 4, 6, 8 arêtes pourraient être tronquées, mais les modifications sur les arêtes différentes ne seraient pas semblables.

Fig. 100, 101, 102, 103.



100. Le même que le précédent, ayant les 6 sommets tronqués. On voit que ces 6 troncatures reproduiraient le prisme rectangulaire.

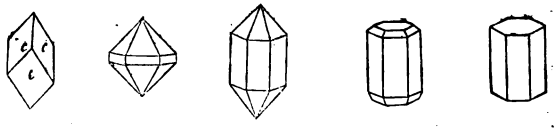
On pourrait, en modifiant les arêtes, les angles de toutes les formes précédentes, obtenir une variété infinie de cristaux. Mais dans ceux-ci on reconnaîtra toujours, abstraction faite des facettes, soit un prisme rectangulaire ou rhomboïdal, soit un octaèdre rectangulaire ou rhomboïdal, en un mot, des polyèdres traversés symétriquement par 3 axes inégaux et perpendiculaires.

Modifications du prisme oblique à base rectangulaire.

Fig. 104, 105, 106, 107, 108.

104. Prisme oblique à base, *a*, rectangulaire. Par la troncature des arêtes verticales, on obtient d'abord un prisme à 8 pans, puis un prisme oblique à base rhombe (fig. 106). La figure 105 représente le prisme rhomboïdal pointé, obtenu par le prisme rectangulaire qui l'enveloppe. Suivant l'inclinaison des troncatures sur les pans du prisme rectangulaire, on obtient soit un prisme oblique rhomboïdal dont la petite diagonale de la base est horizontale (fig. 106), soit un prisme dont la grande diagonale est horizontale (fig. 107).

Fig. 131, 132, 133, 134, 135.



131. Les facettes *c* ont fait disparaître entièrement les faces *a*, en donnant un rhomboèdre plus aigu. Celui-ci, tronqué de même sur les 6 angles latéraux, donnerait un troisième rhomboèdre encore plus aigu, et ainsi de suite. On a quelquefois des rhomboèdres, dont les sommets sont comme des aiguilles.

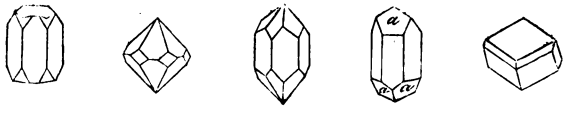
132. C'est la figure 130, dont les 6 arêtes horizontales sont tronquées.

133. La même modification.

134. La précédente, dont les 2 sommets sont tronqués.

135. La précédente achevée. C'est un prisme régulier à 6 pans inclinés les uns sur les autres de 120°.

Fig. 136, 137, 138, 139, 140.



136. Le prisme à 6 pans modifié sur ses 12 angles solides et passant à une double pyramide semblable à 130, mais dont les faces correspondraient aux arêtes.

137. C'est la figure 130, dont les 6 angles latéraux sont tronqués, et qui passe à un autre prisme hexagonal régulier, dont les pans correspondent aux arêtes verticales du prisme 135.

138. C'est 137 plus avancé.

Modifications du rhomboèdre.

Le rhomboèdre qui est un polyèdre symétrique autour d'un axe principal, donne naissance à un grand nombre de formes très-régulières et très-élégantes.

Nous avons vu que dans le prisme droit à base carrée et à *axe principal,* le nombre 4, ou ses multiples, domine dans les modifications. Dans le rhomboèdre (à 3 axes horizontaux égaux), c'est le nombre 3, ou ses multiples, qui domine.

Disons encore que de chaque sommet principal [1] partent 3 arêtes égales, et que les 6 autres arêtes sont en zigzag autour du rhomboèdre.

Fig. 126, 127, 128, 129, 130.

126. Rhomboèdre.

127. Rhomboèdre tronqué sur les 6 arêtes des sommets.

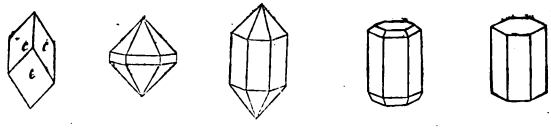
128. La troncature achevée donnant un autre rhomboèdre plus obtus que le premier. En tronquant les 6 arêtes des sommets de ce second rhomboèdre, on obtiendrait un troisième rhomboèdre plus obtus que le second, et ainsi de suite.

129. Le rhomboèdre 126, dont les 6 angles latéraux sont tronqués.

130. Troncature plus avancée, formant deux pyramides hexaèdres opposées base à base.

1 Les sommets principaux sont les deux angles solides qui sont traversés par l'axe principal.

Fig. 131, 132, 133, 134, 135.



131. Les facettes *c* ont fait disparaître entièrement les faces *a*, en donnant un rhomboèdre plus aigu. Celui-ci, tronqué de même sur les 6 angles latéraux, donnerait un troisième rhomboèdre encore plus aigu, et ainsi de suite. On a quelquefois des rhomboèdres, dont les sommets sont comme des aiguilles.

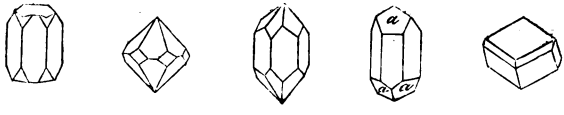
132. C'est la figure 130, dont les 6 arêtes horizontales sont tronquées.

133. La même modification.

134. La précédente, dont les 2 sommets sont tronqués.

135. La précédente achevée. C'est un prisme régulier à 6 pans inclinés les uns sur les autres de 120°.

Fig. 136, 137, 138, 139, 140.



136. Le prisme à 6 pans modifié sur ses 12 angles solides et passant à une double pyramide semblable à 130, mais dont les faces correspondraient aux arêtes.

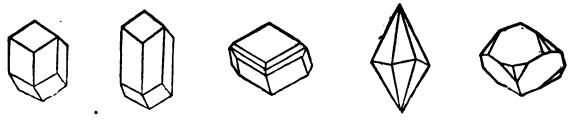
137. C'est la figure 130, dont les 6 angles latéraux sont tronqués, et qui passe à un autre prisme hexagonal régulier, dont les pans correspondent aux arêtes verticales du prisme 135.

138. C'est 137 plus avancé.

139. Le rhomboèdre 126, dont les 6 angles latéraux sont tronqués parallèlement à l'axe principal. C'est un prisme à 6 pans terminé par les sommets rhomboédriques.

140. Le rhomboèdre 126, dont les 6 arêtes latérales sont tronquées parallèlement à l'axe, et passant à 141 et 142,

Fig. 141, 142, 143, 144, 145.



prismes à 6 pans terminés par les sommets rhomboédriques. Les arêtes verticales de ces prismes correspondent aux faces verticales du prisme 138.

143. Le rhomboèdre 126, dont chaque arête latérale est remplacée par 2 facettes inclinées sur l'axe principal.

144. La modification précédente achevée. Double pyramide à 6 faces, mais dont la base est en zigzag.

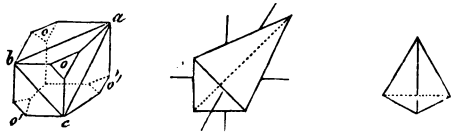
145. Le rhomboèdre 126, dont chaque angle latéral est remplacé par 2 facettes inclinées sur l'axe principal, et conduisant à une double pyramide à 6 faces analogue à la précédente.

Formes hémiédriques.

Nous avons vu qu'en tronquant les 8 angles d'un cube, on obtient l'octaèdre régulier.

Supposons que, au lieu de tronquer ces 8 angles, on en néglige 4 pour couper les 4 autres, comme dans la figure 146 ; on voit que les 2 facettes *o,o* supérieures en s'agrandissant feront disparaître la face supérieure du cube, dont il ne restera qu'une ligne, la diagonale *ab*. *oo'* et *oo''*, en se réunissant, ne laisseront subsister, des 2 faces

Fig. 146, 147, 148.



antérieures et verticales du cube, que les 2 diagonales *bc* et *ca*. 4 angles tronqués donneront donc naissance à 4 faces triangulaires équilatérales, par conséquent à un tétraèdre régulier, 147, dont les 6 arêtes représenteront les 6 diagonales des faces du cube.

Les 3 axes passent par le milieu des arêtes. Il ne faut pas placer ce solide sur une base comme l'indique la figure 148, car les axes ne conserveraient plus leur position primitive, et on ne saisirait plus facilement les transformations du tétraèdre.

Pour obtenir ce solide, nous n'avons pas suivi la loi de symétrie, et cependant on rencontre fréquemment des cristaux qui possèdent cette forme. On a supposé que, par une espèce de caprice, la force de cristallisation avait négligé de faire les autres troncatures, et on a donné à ces solides, dont la moitié des faces qui auraient dû se former manque, le nom de cristaux hémiédriques.

La boracite se rencontre souvent sous la forme d'un cube tronqué sur 4 angles seulement ; et comme on a remarqué que chaque sommet tronqué était susceptible de prendre une électricité contraire à celle que manifeste le sommet opposé non tronqué, on a attribué la dissymétrie que présente ce cristal, aux deux forces électriques dont il est doué.

Mais, comme l'électricité n'a pu agir sur le cristal avant qu'il eût pris naissance, il faut admettre, ou

que le premier noyau qui s'est formé était déjà dissymétrique avant que l'électricité vînt s'en emparer pour continuer l'hémiédrie, alors cette force était inutile, puisque le noyau avait déjà pu être hémiédrique sans le secours de l'électricité; ou bien, il faut admettre que le premier noyau était déjà cubique; alors, on ne conçoit pas pourquoi une des électricités s'est emparée d'un angle, plutôt que de l'autre, tandis que l'électricité contraire s'est emparée de l'angle opposé.

Nous préférons admettre les ingénieuses idées de M. Delafosse sur ce sujet, et séparer les cristaux hémiédriques des systèmes où on les place pour les mettre à part dans de nouveaux systèmes.

Suivant M. Delafosse, le tétraèdre régulier peut bien donner naissance, par des transformations symétriques, à un cube, mais ce cube qui est tel géométriquement, ne l'est plus au point de vue physique, les 8 angles ne sont pas physiquement égaux.

Une figure fera voir facilement cette différence.

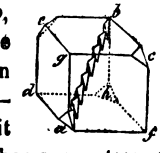
Supposons que les molécules primitives d'une substance soient cubiques; il est évident que ces cubes, en se groupant symétriquement, donneront naissance à un assemblage cubique, dont les 8 angles seront identiques; et il sera impossible que 1 de ses angles soit modifié, sans que les 7 autres le soient également.

Fig. 149. Supposons, au contraire, que les molécules primitives soient des tétraèdres réguliers. Ces tétraèdres pourront se grouper symétriquement comme l'indique la figure 149.

Admettons que de pareils chapelets soient disposés dans un cube (fig. 150) de telle sorte que l'angle *a* du cube soit formé par la base d'une molécule tétraédrique, et, par conséquent, l'angle *b* par un sommet de ces tétraèdres. Faisons la même supposition pour les autres angles du

cube. Mettons en *c*, *e*, *h*, les bases des chapelets tétraédriques, et en *d*, *f*, *g*, *b*, les sommets. Quoique l'assemblage de tous ces tétraèdres soit cubique, l'on voit que les angles ne sont pas identiques, et que des 8 angles, on pourrait en modifier 4 . *e*, *c*, *a*, *h*, sans toucher aux autres. On conçoit en même temps que, les chapelets n'ayant pas leurs extrémités identiques, l'électricité positive puisse se manifester sur l'une de celles-ci, tandis que l'électricité négative se manifesterait sur l'autre. On aurait donc un cristal présentant 4 pôles + et 4 pôles —.

Fig. 150.

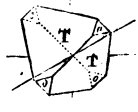


Ainsi, des molécules tétraédriques peuvent donner naissance à un cristal cubique, octaédrique, dodécaédrique, etc. Mais un cube, un octaèdre, un dodécaèdre, formés par l'assemblage de molécules cubiques, ne peuvent pas donner des cristaux tétraédriques. Il faut donc diviser le système cubique en deux autres, le système cubique proprement dit, et le système tétraédrique.

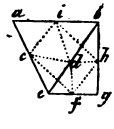
Nous allons donner quelques exemples des modifications des cristaux hémiédriques.

Hémiédrie du système cubique. Tétraèdre régulier.

Fig. 151.



152.



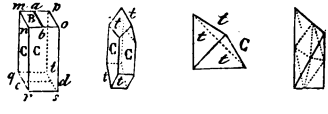
151. Tétraèdre dont les 4 angles solides sont tronqués. Les facettes *o* sont des triangles équilatéraux, qui en s'agrandissant se rencontreront toutes au milieu des arêtes

du tétraèdre. Alors il ne restera plus des faces de celui-ci, que des triangles équilatéraux *icd*, *hdf*, et deux triangles postérieurs (fig. 152). On aura donc un solide composé 1° de 4 triangles équilatéraux (résidu des faces du tétraèdre), 2° de 4 triangles semblables aux précédents, provenant de la troncature des angles, en tout 8 triangles équilatéraux ou un octaèdre régulier.

Puisque les 6 arêtes du tétraèdre correspondent aux 6 diagonales des faces du cube, il en résulte que si l'on tronque ces 6 arêtes, on passera peu à peu au cube.

Hémiédrie du système prismatique droit à base carrée.

Fig. 153, 154, 155, 156.



Soit 153 un prisme droit à base carrée; supposons que l'on tronque les arêtes *mn* et *op* jusqu'à ce que les facettes se rencontrent en *ab* et que l'on néglige la troncature sur les arêtes *mp* et *no*; tronquons de même, à la base opposée, les arêtes *rs* et *qt*, nous obtiendrons le solide hémiédrique 154.

Si les 4 facettes sont suffisamment prolongées, elles feront disparaître les faces *c* du prisme en donnant naissance au tétraèdre 155, formé de 4 triangles égaux et isocèles.

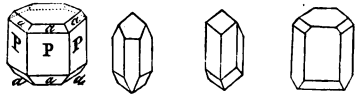
Les cristaux qui se rencontreront avec la forme 154, pourront donc être considérés comme un assemblage de tétraèdres à triangles isocèles égaux. Un prisme à base

carrée, formé de molécules prismatiques carrées, ne pourrait pas plus donner un pareil tétraèdre qu'un cristal cubique formé de cubes ne peut donner de tétraèdres.

Hémiédrie du système rhomboédrique.

Supposons que la molécule primitive d'un prisme droit à base d'hexagone régulier soit elle-même un prisme hexagonal. D'après la loi de symétrie, en tronquant une arête des bases, on devra tronquer les 11 autres (fig. 157), et l'inclinaison des facettes *a*, *a*,... sur les plans P du prisme,

Fig. 157, 158, 159, 160.



devra être la même pour toutes. Nous avons vu qu'en tronquant les 6 arêtes latérales ou les 6 angles latéraux d'un rhomboèdre, parrallèlement à l'axe, on pouvait obtenir le prisme hexagonal régulier terminé par les sommets rhomboédriques (fig. 158 et 159). En tronquant complétement les sommets de ces 2 prismes, on obtiendrait le prisme hexagonal régulier. Mais celui-ci quoique géométriquement semblable, ne serait pas physiquement identique avec le prisme hexagonal (fig. 157).

En effet le prisme (fig. 157) ne peut pas, d'après la loi de symétrie, porter à chaque base seulement 3 troncatures qui conduiraient à un sommet rhomboédrique (fig. 160); car les 6 arêtes de chaque base étant identiques, on ne pourrait en tronquer 3 sans faire subir la même modification aux 3 autres. Tandis que le prisme hexagonal obtenu avec les figures 158 et 159, pourrait ré-

générer le rhomboèdre par la troncature de 3 arêtes à chaque base. Le prisme hexagonal (fig. 160) pourrait bien avoir ses 6 arêtes tronquées à chaque base, mais 3 d'entre elles auraient une certaine inclinaison sur la base, et les 3 autres auraient une autre inclinaison.

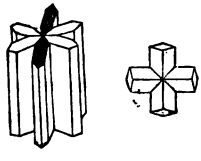
Groupement des cristaux.

Les cristaux sont quelquefois isolés, mais le plus souvent ils sont groupés entre eux de diverses manières, tantôt régulièrement, tantôt au hasard.

Groupement régulier.

Les groupements sont réguliers toutes les fois que les cristaux se réunissent par leurs faces homologues. Les figures suivantes représentent quelques-uns de ces groupements.

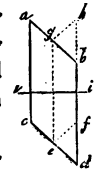
Fig. 162, 163.



Hémitropie.

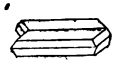
On a vu d'après la loi de symétrie que les cristaux ne pouvaient jamais offrir d'angles rentrants. Cependant il n'est pas rare de rencontrer des minéraux qui présentent de tels angles (gypse, oxyde d'étain). Ces angles rentrants sont dus au groupement régulier de 2 cristaux. Les choses se passent comme si un cristal unique avait été coupé en deux, et qu'une moitié eût fait une demi ou un sixième de révolution sur l'autre.

Soit *abcd* un cristal de gypse coupé en deux suivant la ligne *ge*. Faisons subir à la moitié *gbef*, une *Fig.* 163. demi-révolution autour de la ligne *ii*, nous aurons le cristal hémitropique *acefgh*, présentant un angle rentrant *agh*. Mais ce cristal sera en réalité formé de 2 cristaux groupés en sens inverse.



La figure 3 montre une *transposition* (sixième de révolution) d'octaèdre régulier, et la figure 4, une hémitropie (demi-révolution) d'un prisme oblique à base rectangulaire.

Fig. 164, 165.



Détermination des dimensions relatives des molécules primitives.

Comment détermine-t-on le rapport qui existe entre la hauteur, la largeur et la profondeur d'une molécule, ou le rapport qui existe entre ses trois axes?

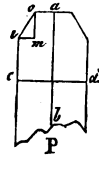
Ce problème est le même que le suivant : Ayant un corps composé binaire, déterminer le poids des atomes qu'il renferme. L'analyse fait voir que dans l'eau, le poids de l'oxygène est au poids de l'hydrogène :: 88,9 : 11,1. Si nous *supposons* que l'eau ne renferme qu'*un* atome d'oxygène et *un* atome d'hydrogène, il est évident que le poids de l'atome d'oxygène sera à celui de l'hydrogène :: 88,9 : 11,1 ou en prenant l'un de ces deux corps pour unité :: 100,0 : 12,5 ; mais notre supposition est peut-être fausse; l'eau pourrait bien renfermer *un*

atome d'oxygène et *deux* d'hydrogène. Alors, dans ce cas, le poids de l'atome d'oxygène serait à celui de 2 atomes d'hydrogène :: 100,0 : 12,5, donc $\frac{12,5}{2}$ représenterait le poids de l'atome d'hydrogène. Nous pourrions encore faire d'autres suppositions; mais toutes nous conduiraient à peu près au même résultat, savoir que 12,5 représente le poids de 1, 2, 3, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{2}{3}$, d'atome d'hydrogène; et quel que soit celui de ces nombres que nous choisirons, il nous permettra toujours d'exprimer les rapports qui existent entre l'oxygène et l'hydrogène dans les différentes combinaisons qui renferment ces deux corps.

La détermination des 3 axes d'une molécule se fait de même, et elle est sujette à la même incertitude.

Je suppose que l'on ait un prisme droit à base carrée; on veut connaître la longueur de ses 3 axes. Par cela seul que nous savons (d'après les modifications) que c'est un prisme à base carrée, nous savons déjà que le prisme a 2 axes égaux; il faut maintenant mesurer le troisième. On conçoit, d'après ce que nous avons dit plus haut, que ce n'est pas en mesurant, à l'aide d'un compas, la hauteur du cristal et sa largeur, que l'on peut connaître le rapport de ses axes, puisque la grandeur des faces n'a aucune valeur dans la pratique. Les faces ou les arêtes de même espèce ne sont égales que théoriquement, et il serait sans doute impossible de rencontrer un seul cube réellement cubique.

Fig. 166.



Soit P un fragment de prisme à base carrée, *ab* l'axe principal et *cd* un des deux axes secondaires. Si ce prisme n'offre aucune modification, il sera impossible de déterminer le rapport de ses deux axes. Soit *io* une facette modifiante. Nous avons vu que cette facette était produite par le retrait d'un certain nombre de rangées de molécules en hauteur et en

largeur. *Supposons* que le retrait soit produit par une molécule en largeur sur une en hauteur, nous aurons alors la proportion suivante :

la hauteur d'une molécule : sa largeur :: *om* : *im*

ou :: SIN *oim* : COS *oim;*

si le retrait était produit (ce que nous ignorons) par 1 molécule en hauteur sur 2 en largeur, on aurait alors :

la hauteur : 2 fois la largeur :: *om* : *im*

ou :: SIN *oim* : COS *oim.*

Nous pourrions encore faire d'autres suppositions, et nous arriverions (comme pour le poids des atomes) à cette conclusion :

l'axe principal : l'axe secondaire

:: *om* : 1, 2, 3, 4, $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{2}$, $\frac{3}{4}$... *im.*

Si *om* : *im* :: 100 : 32,

l'on aura, dans la première supposition,

l'axe principal : l'axe secondaire :: 100 : 32,

dans la seconde,

l'axe principal : l'axe secondaire :: 100 : 16,

dans les autres,

l'axe principal : l'axe secondaire :: 100 : 64, etc.

Pour choisir entre le poids de l'atome d'hydrogène 12,5 ou 6,25, on se laisse guider par l'ensemble des combinaisons. Il en est de même pour le poids de l'atome du soufre. Si l'on suppose que ce dernier = 200, on a la série suivante :

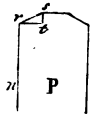
acide	hyposulfureux	SO
«	sulfureux	SO^2
«	hyposulfurique	S^2O^5
«	sulfurique	SO^3;

si l'on choisissait le nombre 608 pour l'atome du soufre, la série précédente deviendrait

$$SO^3,\ SO^6,\ S^2O^{15},\ SO^9.$$

La simplicité des rapports détermine (à défaut d'autres renseignements) le chimiste à choisir la première série.

Fig. 167.



Pour choisir entre les nombres 32, 16, 64 pour la grandeur de l'axe secondaire, on examinera, s'il est possible, plusieurs espèces de modifications, soit sur le même cristal, soit sur d'autres cristaux de la même substance. Soit P (fig. 167) un autre cristal de la même substance, offrant une facette *rs*, on aura encore, si nous supposons le décroissement opéré par une molécule en hauteur sur une en largeur,

l'axe principal : l'axe secondaire :: *st* : *tr* :: SIN *srt* : COS *srt*

Mais il pourrait y avoir dans le retrait une molécule en hauteur, sur 2, 3 en largeur; c'est encore ce que nous ignorons. En tous cas, admettons que l'expérience ait fait voir que *st* : *th* :: 100 : 128

Admettons encore que d'autres modifications nous aient donné le rapport de 100 à 64.

Nous avons donc 3 modifications qui donnent les rapports suivants :

100 : 32
100 : 64
100 : 128.

Si, dans le premier cas, le retrait a eu lieu par une molécule en largeur sur une en hauteur, les 2 axes sont entre eux :: 100 : 32; alors dans le second, les retraits ont nécessairement eu lieu par 1 molécule en hauteur sur 2 en largeur, et dans le troisième, par 1 sur 4, nous

avons donc la série suivante : (H axe principal, S axe secondaire)

$$HS$$
$$HS^2$$
$$HS^4.$$

Admettons que, dans le premier cas, le retrait ait eu lieu par 3 molécules en hauteur sur 5 en largeur, alors on a la série suivante pour les 3 modifications :

$$H^3 S^5$$
$$H^3 S^{10}$$
$$H^3 S^{20}.$$

A cause de sa simplicité, on choisira la première série qui donne pour la dimension relative des deux axes les nombres 100 et 32.

Mais, outre la série des combinaisons, les chimistes possèdent encore d'autres moyens pour se déterminer dans le choix de tel nombre plutôt que tel autre, pour le poids de l'atome de l'hydrogène (le volume, la chaleur spécifique, l'isomorphisme).

Les cristallographes ont aussi souvent un moyen qui leur permet de choisir entre plusieurs rapports possibles ; c'est, dans quelques cas, le clivage et, dans d'autres, simplement la détermination du système cristallin.

Si les modifications font voir que le cristal appartient au système cubique, alors la grandeur relative des trois axes est connue. Si le cristal appartient au prisme droit à base carrée, on connaît 2 de ses axes ; il ne reste plus que le troisième à déterminer.

Si le cristal se clive suivant 3 directions perpendiculaires, on n'en peut tirer aucune conclusion relativement à la grandeur de ses axes. Mais si le clivage a lieu suivant 4 directions qui conduisent à un octaèdre, et si l'on sait, d'autre part à quel système appartient le cristal, il est,

clair que l'on aura le rapport des 3 axes en mesurant les angles de cet octaèdre ; car de la mesure des angles d'un octaèdre, on en déduit facilement les 3 diagonales intérieures ou les 3 axes.

Il serait inutile de nous étendre davantage sur ce sujet, car toutes les personnes qui connaissent la trigonométrie comprendront facilement comment on peut déterminer la grandeur des axes à l'aide des modifications; elles verront que la mesure d'un seul angle d'un rhomboèdre suffit pour déterminer les axes; qu'il faut la mesure d'une modification sur une arête de la base et d'une modification sur une arête verticale d'un prisme droit à base rectangulaire pour en déterminer les 3 axes, ou bien qu'il suffit de mesurer l'inclinaison d'une facette produite sur un des angles solides du prisme.

Du rapport qui existe entre la forme cristalline des corps et leur composition chimique.

Nous sommes partis de cette hypothèse, que toutes les molécules dans un même corps sont semblables entre elles, mais différentes de celles d'un autre corps, et que les formes de ces molécules diverses différaient entre elles seulement par la dimension relative de leurs arêtes ou par la valeur de leurs angles. Il s'ensuit que si les molécules d'un corps, du sel marin, par exemple, sont cubiques, elles ne pourront donner naissance qu'à des cristaux appartenant au système cubique, et jamais à des cristaux dérivés du système rhomboédrique. Il en sera de même pour des molécules rhomboédriques, elles ne donneront jamais naissance qu'à des cristaux du système rhomboédrique. Un même corps simple ou composé se présentera donc toujours sous la même forme, ou mieux sous des formes appartenant toujours au même système.

Et, de plus, dans un même système, les corps différents auront des cristaux qui différeront entre eux, non par le nombre de faces, mais par leur inclinaison ou par la dimension relative de leurs axes. Ainsi la magnésie carbonatée et la chaux carbonatée cristallisent l'une et l'autre en rhomboèdre; mais, dans la première, les faces font entre elles des angles de 105° 5′, tandis que dans la seconde, les angles sont de 107° 25′. D'après la loi de symétrie, ces deux rhomboèdres pourront donner naissance à des cristaux dérivés à vingt, trente et cent faces; mais l'influence des angles des deux rhomboèdres se fera sentir dans tous les cristaux dérivés.

Les cristaux qui appartiennent au système cubique sont les seuls qu'on ne pourra distinguer les uns des autres; tels sont ceux de l'alun, du fluorure de calcium, du diamant, du sel marin. Cependant cette distinction peut se faire si l'on a égard à la structure et à la forme dominante de ces corps. On appelle forme dominante d'un corps, celle que l'on rencontre dans presque tous les cristaux d'une même substance; ainsi l'alun cristallise presque toujours en octaèdre régulier tronqué sur ses 6 angles. Si l'on n'a égard qu'aux troncatures, on peut dire que l'alun cristallise en cube. Mais comme les faces de l'octaèdre sont beaucoup plus grandes que celles du cube, l'octaèdre est donc la forme dominante de l'alun.

Le fluorure de calcium et le diamant se clivent en octaèdres. La forme dominante du fluorure est le cube, et celle du diamant est l'octaèdre. Le sel marin se clive en cubes, l'alun ne se laisse pas cliver.

Il y a quelques exceptions à la loi que nous venons d'établir, nous allons les examiner.

Isomorphisme et dimorphisme.

La chaux carbonatée se rencontre sous la forme d'un rhomboèdre ou de cristaux dérivés du rhomboèdre. Tous ces cristaux donnent, par le clivage, des rhomboèdres de 107° 25'. Cependant l'on trouve assez souvent la chaux carbonatée sous la forme d'un prisme droit à base rhombe qui ne se laisse plus cliver en rhomboèdre. Or le prisme droit rhomboïdal, et le rhomboèdre n'ont aucun rapport. Les cristaux de l'un ne peuvent pas, d'après la loi de symétrie, donner naissance aux cristaux dérivés de l'autre. Un corps peut donc avoir deux formes différentes. Cette conclusion n'est pas tout à fait exacte ; car la chaux carbonatée rhomboédrique et la chaux carbonatée prismatique, sont plutôt deux corps différents qui ont la même composition, mais leurs propriétés sont différentes. Ainsi, non-seulement ils n'ont pas la même forme, mais ils n'ont ni la même dureté, ni la même pesanteur spécifique ; ils ne se comportent pas de même sous l'influence de la chaleur, ils n'agissent pas de la même manière sur la lumière, etc.

On dit que la chaux carbonatée est *dimorphe*. Plusieurs corps sont aussi dimorphes, nous citerons les suivants : le soufre cristallisé par fusion et cristallisé dans le sulfure de carbone, le diamant et le graphite, les deux pyrites de fer, les deux acides titaniques, etc.

Des corps de composition différente ont souvent la même forme. Tels sont les nitrates de plomb et de baryte qui cristallisent en octaèdres réguliers ; les carbonates de chaux, de magnésie, de fer, de zinc et de manganèse, qui cristallisent en rhomboèdres. La similitude de forme est due à l'analogie de composition que présentent ces corps. On dit dans ce cas que ces corps sont *isomorphes*.

Cependant pour que deux corps soient isomorphes, il n'est pas nécessaire qu'ils aient absolument les mêmes angles. Il faut, d'abord qu'ils appartiennent au même système, et ensuite qu'il y ait peu de différence entre leurs axes. Ainsi la chaux carbonatée et la magnésie carbonatée, que nous avons citées plus haut, sont isomorphes, parce qu'elles cristallisent en rhomboèdres qui n'offrent pas plus de 1 à 2 degrés de différence.

De la forme des molécules.

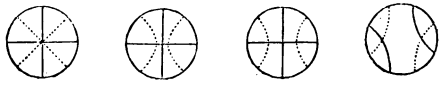
Nous avons fait (page 5) une hypothèse sur ces formes; le clivage est venu la confirmer. Rien n'est plus simple, en effet, en voyant un cristal d'un corps simple se subdiviser à l'infini en fragments cubiques, que d'en conclure que les molécules sont elles-mêmes cubiques. Mais il n'en est plus de même lorsqu'il s'agit d'un corps composé. Comment concevoir, par exemple, qu'une molécule de soufre, qui est un octaèdre à base rhombe, et qu'une molécule de plomb, qui est cubique, puissent en se combinant, donner naissance à du sulfure de plomb qui cristallise en cube? Comment concevoir que le soufre, corps simple, puisse cristalliser, tantôt dans le système prismatique droit à base rectangulaire, tantôt dans le système prismatique oblique? On peut résoudre cette difficulté en supposant, avec Vollaston et Ampère, que les atomes des corps simples sont des sphères ou des ellipsoïdes, et que plusieurs de ces atomes se groupent d'une manière symétrique pour former des atomes composés, indivisibles par le clivage; ces groupes se comporteraient, dans les cristaux, comme les molécules sur lesquelles nous avons fait nos démonstrations; et on concevrait alors comment des atomes de soufre, en se groupant, tantôt d'une manière, tantôt

d'une autre, peuvent former des molécules ou atomes composés, tantôt octaédriques, tantôt prismatiques obliques.

De l'élasticité dans les cristaux.

Lorsque l'on taille une lame circulaire, bien égale d'épaisseur, d'un corps parfaitement homogène, le système des lignes nodales, diamétrales, qu'on peut produire par l'ébranlement d'un des points de son contour, peut se placer dans toutes les directions, et les lignes nodales sont concentriques au contour de la lame. M. Savart a fait voir que lorsque la constitution n'est plus homogène, ces lignes nodales, diamétrales, ne se placent plus indifféremment suivant la position du lieu d'ébranlement Nous pouvons déjà prévoir que si l'on taille des plaques circulaires perpendiculairement, ou parallèlement, ou obliquement à l'axe d'un cristal, on n'obtiendra pas le même mode de vibration ; que si l'on taille ces plaques parallèlement aux faces du cube dont les trois axes sont égaux, on devra obtenir par la vibration le même son et le même système de lignes nodales, et qu'il n'en sera pas de même si on fait vibrer deux lames, l'une ayant été taillée parallèlement aux faces verticales d'un prisme à bases carrées, et l'autre l'ayant été parallèlement aux bases. Les figures 1, 2, 3 et 4, représentent différentes lames circulaires taillées dans un cristal de chaux carbonatée rhomboédrique.

Fig. 168, 169, 170, 171.



Une plaque taillée perpendiculairement à l'axe, donne

deux modes de lignes nodales, composés chacun de deux lignes droites rectangulaires (fig. 168), qui produisent sensiblement le même son. Une lame taillée parallèlement aux faces produit aussi deux systèmes de lignes nodales, mais l'un est rectangulaire et l'autre hyperbolique (fig. 169). Le système rectangulaire donne alors le son le plus grave. Une lame taillée sur un des angles solides latéraux, parallèlement à un rhomboèdre qui serait l'inverse du précédent, donne aussi 2 systèmes de lignes nodales (fig. 170). Mais le système rectangulaire donne le son le plus aigu. La figure 171 représente le système des lignes nodales dans une plaque taillée sur les arêtes latérales et parallèlement à l'axe.

Action de la chaleur sur les cristaux.

On sait qu'un corps, dont la constitution est homogène, se dilate également par la chaleur dans tous les sens. Si l'on se reporte à la constitution des cristaux, et si l'on se rappelle que l'attraction des molécules varie suivant les différents axes, on en conclura que dans le système cubique la dilatation doit être uniforme parallèlement aux trois axes; que dans le système prismatique à bases carrées elle doit être égale parallèlement aux deux axes égaux horizontaux, et inégal suivant l'axe vertical; qu'il doit en être de même pour les autres systèmes. Il s'ensuit que les angles d'un rhomboèdre varieront avec la température, puisque l'axe principal se dilatera plus ou moins que les autres.

Action des cristaux sur la lumière.

Toutes les fois qu'un rayon lumineux passe obliquement de l'air dans la plupart des corps non cristallisés, comme l'eau, le verre, etc., il se brise en se rapprochant de la normale et en suivant la loi de Descartes. Mais il n'en est plus de même lorsqu'il travers un corps cristallisé, et nous pouvons déjà prévoir que, suivant que le cristal appartiendra au système cubique, prismatique ou rhomboédrique, la lumière éprouvera des modifications différentes, non-seulement d'un système à un autre, non-seulement dans les différents corps qui appartiennent à un même système, mais encore suivant qu'elle traversera un même cristal dans telle ou telle direction.

On a observé que tous les cristaux, excepté ceux qui appartiennent au système cubique, sont susceptibles de forcer le rayon lumineux à se partager en deux faisceaux de sorte que si l'on regarde un petit objet à travers ces substances, dans certaines directions, on le verra constamment double. Cette action n'est pas due à la disposition des faces du cristal, mais bien à l'arrangement intime des molécules qui le composent, car si on fait tailler des faces dans le cristal sous d'autres inclinaisons, on voit encore les objets doubles à travers. On a remarqué que la lumière était modifiée symétriquement par rapport aux axes des cristaux, comme si la cause de ces modifications existait dans ces axes mêmes. Les cristaux qui ont un axe principal (le prisme à bases carrées, et le rhomboèdre) se comportent autrement que ceux qui ont trois axes différents.

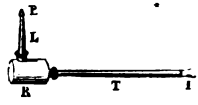
CHALUMEAU.

Le chalumeau est un petit instrument simple et commode pour faire, sur une très-petite quantité de matière et en très-peu de temps, l'essai des minéraux et la plupart des opérations qui s'exécutent par la voie sèche dans les laboratoires. L'emploi de cet instrument est si avantageux qu'on peut reconnaître par son secours, avec promptitude, facilité et sans aucun frais, presque tous les métaux et leurs combinaisons. Pour n'en citer qu'un exemple, nous dirons qu'en moins de deux à trois minutes on peut démontrer la présence de tous les corps simples qui entrent dans la composition d'un des minéraux les plus compliqués, le cuivre gris, lequel renferme du soufre, de l'arsenic, de l'antimoine, du plomb, du fer, du cuivre et de l'argent; on peut même déterminer assez exactement la quantité de ce dernier métal.

Le chalumeau est employé depuis longtemps par les orfévres pour souder les petites pièces d'or et d'argent; mais il paraît que c'est Swab, chimiste suédois, qui, le premier, (en 1738) eut l'idée de l'appliquer aux recherches chimiques. Depuis cette époque, Cronstedt, Bergmann, Gahn et Berzélius en ont considérablement perfectionné l'emploi. L'on doit même à ce dernier savant un traité complet concernant l'usage de cet instrument.

Le chalumeau le plus simple et le premier dont on ait fait usage, est un tube conique en fer ou en laiton, recourbé à angle droit et terminé par un orifice très-étroit. Depuis que l'on a appliqué cet instrument à la minéralogie, on en a beaucoup varié la forme; mais l'expérience a fait connaître que le suivant est le meilleur :

Fig. 172.



Il se compose d'un tube conique T, en tôle vernie, ou en laiton, ou en pakfong, long de 20 à 25 centimètres; il est muni, lorsqu'il est en laiton, d'une embouchure en ivoire I; il s'adapte, par frottement, à un réservoir R, en étain, laiton ou pakfong, qui sert à condenser la vapeur d'eau lancée avec l'air par les poumons; à ce réservoir s'ajuste un petit tube L, terminé par un petit bec en platine P. Ce bec est percé d'un trou du diamètre d'une aiguille très-fine. Il est en platine, parce qu'étant sujet à s'obstruer, et ne pouvant être nettoyé à l'aide d'une aiguille qui en agrandirait le trou, on peut le nettoyer facilement, en le faisant rougir avec le chalumeau dépourvu de bec.

Manière de s'en servir.

Il faut, tenant l'instrument de la main droite, et l'extrémité I dans la bouche, en diriger le bec horizontalement et même un peu incliné de haut en bas, devant la flamme d'une bougie, sans cependant la toucher. Lorsqu'on vient à souffler dans le tube, le jet d'air recourbe la flamme du combustible, en lui donnant la forme d'un dard long et mince. C'est à l'action de ce dard, dont la température est très-élevée, qu'on expose le minerai à essayer. Mais il est indispensable de s'habituer à produire un jet *continu* et régulier; pour cela, il faut commencer par remplir sa bouche d'air, l'expulser ensuite dans le tube par l'action seule des muscles des joues, sans faire aucun effort de la poitrine. Pour renouveler cet air dans

la bouche, il faut inspirer successivement par le nez, ce qui peut toujours se faire, avec un peu d'habitude, sans discontinuer le jet.

Nature du dard, et de ses effets.

La composition chimique du dard n'est pas homogène, et la température n'est pas uniforme dans toutes ses parties. Si l'on examine avec attention le dard, on verra dans l'intérieur une petite flamme bleue conique ; c'est vers son extrémité pointue que se trouve la plus haute température : pour s'en assurer, on saisit avec une petite pince une parcelle d'un minéral peu fusible (feldspath), et on la promène successivement dans toutes les parties de la flamme : ce n'est que vers la pointe bleue qu'elle entre en fusion. Le cône bleu est enveloppé d'une flamme brillante, étroite, qui s'étend assez loin au delà de la pointe bleue. Cette flamme renferme un excès de carbone et d'hydrogène, et sert à réduire les corps oxydés. Enfin, le tout est environné d'une flamme pâle qui s'étend ensuite en longueur bien au delà de la partie brillante et visible, comme elle ne renferme plus de corps combustibles, c'est dans son intérieur que l'on place les substances à oxyder. A l'aide de la flamme du chalumeau, on peut donc, à volonté, obtenir une haute température, oxyder ou désoxyder les combinaisons métalliques. Nous verrons plus bas comment on tire parti de ces diverses propriétés.

Comme il faut une certaine habitude pour reconnaître la partie oxydante et désoxydante de la flamme, nous recommandons l'expérience suivante, comme étant le meilleur exercice que l'on puisse se proposer pour s'habituer à manier le chalumeau.

Vers l'extrémité d'un long morceau de charbon, on fait un petit creux suffisant pour recevoir une parcelle d'étain de la grosseur d'un grain de blé, et on projette

Fig. 173.

le dard dessus, en tenant le charbon de la main gauche.

Si l'on expose l'étain vers l'extrémité obscure, il s'oxydera en se recouvrant d'une croûte blanche terne et infusible ; si ensuite on l'avance dans la partie intérieure la plus brillante, il se désoxydera en reprenant son aspect métallique. Ce dernier effet est plus difficile à produire que le premier.

Instruments nécessaires pour faire les essais.

1° Un morceau de charbon sans écorce. Celui de bois blanc, à grain fin et sans fissures est le meilleur. Il sert de support au minéral que l'on veut essayer, et à aider la réduction des corps oxydés.

Fig. 174.

2° Une pince armée de deux lamelles de platine *l*, *l* ; elle sert à saisir de petites écailles des minéraux dont on veut éprouver la fusibilité. Il ne faut jamais prendre avec elle des composés susceptibles de dégager de l'arsenic ou de se réduire à l'état métallique par l'action du chalumeau.

3° Un fil de platine de 8 à 10 centimètres de long et du diamètre d'une très-fine aiguille à coudre. Pour s'en servir on

recourbe une de ses extrémités en crochet, on l'humecte avec un peu de salive afin de pouvoir y faire adhérer un petit grain de borax ou d'un autre réactif, puis on y ajoute la dixième ou la centième partie de son volume du minéral à essayer réduit en poudre fine; on expose le petit crochet, chargé du mélange, à l'action du dard; le borax fond, et par le refroidissement il donne une perle opaque ou transparente, incolore ou colorée, suivant la nature du minéral.

4° Un petit mortier en agate, de 5 centimètres de diamètre.

5° Un petit marteau d'acier avec son enclume qui est un petit parallélipipède d'acier de 3 centimètres de côté sur 15 millimètres d'épaisseur; ils servent à briser les minéraux et à essayer si les culots métalliques obtenus dans les essais sont malléables ou cassants.

6° Un barreau aimanté.

7° Une loupe.

Réactifs.

Les substances que l'on soumet à l'action du chalumeau y sont exposées tantôt seules sur le charbon, tantôt mélangées avec divers réactifs sur le charbon ou sur le fil de platine. Voici ceux que l'on emploie ordinairement :

1° Le *carbonate de soude* pur, desséché et pulvérisé. Il s'emploie ordinairement sur le charbon, et il sert à dégager les métaux de leurs combinaisons avec les acides ou les corps électro-négatifs.

2° Le *cyanure de potassium;* il remplace dans certains cas le carbonate de soude avec avantage, principalement lorsqu'il s'agit d'opérer une réduction; l'oxyde d'étain se désoxyde rapidement sous son influence.

3° Le *borax;* boursouflé et pulvérisé il sert à reconnaître les oxydes par la couleur qu'il prend lorsqu'on le

fond avec eux. L'essai se fait ordinairement sur le fil de platine.

4° Le *phosphate de soude et d'ammoniaque ;* il sert comme le borax.

5° L'acide borique ;

6° Le bisulfate de potasse fondu ;

7° L'oxyde de cuivre ;

8° Du fil de fer *doux* de la grosseur d'une fine aiguille ;

9° Du plomb métallique pauvre en lamelles ;

10° De l'étain en feuille ;

11° Des os calcinés et pulvérisés ;

12° Du nitrate de cobalt en dissolution ;

13° Un petit flacon d'acide chlorhydrique ;

14° Des bandelettes de papier de Fernambouc et de tournesol.

Il faut si peu de chaque réactif pour faire un grand nombre d'essais, qu'on peut les ranger tous, ainsi que les instruments indiqués plus haut, dans une trousse portative.

Manière d'opérer.

Pour déterminer la nature d'un minéral, il faut d'abord en examiner avec soin les propriétés physiques ; la couleur, l'éclat, la transparence, le magnétisme, la couleur de la poussière, la dureté, la cassure, l'état cristallin, le clivage, etc., ensuite on en prend une quantité extrêmement petite et on lui fait subir les opérations suivantes :

Examen du minéral au chalumeau sur le charbon.

La parcelle du minéral placée dans une petite cavité pratiquée dans le charbon, doit être soumise soit à l'action oxydante soit à l'action désoxydante de la flamme. On examine s'il est peu ou très-fusible ; si son aspect

change; s'il devient magnétique dans la flamme désoxydante; s'il dégage de l'odeur, des fumées; s'il répand autour de lui, sur le charbon, une poudre (auréole) colorée ou non, volatile ou non (il ne faut pas confondre la cendre que donne le charbon avec l'auréole); si la flamme se colore. Beaucoup de minéraux éclatent et se dispersent quand on les chauffe; pour éviter cet inconvénient, il faut les pulvériser et les humecter pour en faire une pâte que l'on dessèche ensuite.

Examen par le carbonate de soude.

On prend une autre portion du minéral, qu'il faut ordinairement réduire en poudre fine, et on la mêle avec 3, 6 à 10 fois son volume de carbonate de soude; on place le mélange sur le charbon et l'on chauffe dans la flamme désoxydante. On cherche ordinairement, par ce moyen, à obtenir un métal; mais souvent celui-ci est entraîné par la soude dans les pores du charbon. Pour le découvrir, il faut râcler la surface du charbon, mettre la partie détachée dans le mortier d'agate, la triturer en y ajoutant de l'eau, puis laver par décantation afin d'entraîner le charbon. Le métal reste ordinairement dans le mortier, sous la forme d'une poudre qui prend l'éclat métallique par le frottement du pilon.

Le carbonate de soude sert encore à reconnaître les combinaisons du chrome et du manganèse; alors on l'emploie sur le fil de platine.

Examen par le borax ou par le sel de phosphore (phosphate de soude et d'ammoniaque).

L'essai se fait comme nous l'avons dit à l'article instruments (*fil de platine*).

Dans quelque cas, il faut d'abord griller le minéral

avant de le souffler avec le borax, principalement lorsque l'on a affaire à un sulfure, un arseniure, un antimoniure. Le grillage sert à oxyder les métaux, en même temps que l'on brûle le soufre, l'arsenic, l'antimoine, etc., le métal oxydé se dissout ensuite plus ou moins facilement dans le borax ou le sel de phosphore. Le grillage s'opère avec la flamme oxydante et le minéral pulvérisé se place sur le charbon, ou mieux sur une coupelle d'argile ou sur une feuille de mica. Il faut chauffer d'abord très-légèrement, car autrement le sulfure ou l'arseniure fondrait, et ne s'oxyderait plus que difficilement. Vers la fin de l'opération on peut chauffer plus fortement.

Les essais précédents suffisent le plus souvent pour déterminer la nature d'un minéral, nous allons maintenant indiquer quels sont les caractères que présentent les différents corps au chalumeau.

Procédés pour reconnaître les métalloïdes.

Pour abréger nous désignerons le carbonate de soude par N, le borax par B, le sel de phosphore par P, la flamme oxydante par Fo, la flamme désoxydante par Fd, le minéral par M.

Chlorures et chlorates.

On fond sur le charbon un mélange de 4 à 6 parties de P avec 1 partie d'oxyde de cuivre. On y ajoute ensuite le M, puis on chauffe de nouveau en faisant en sorte que le dard lèche horizontalement le mélange. Le dard, après avoir touché le mélange, s'élargit en prenant aussitôt une belle couleur bleue tirant sur le pourpre. Les chlorures et les chlorates sont solubles, excepté le chlorure d'argent, le protochlorure de mercure et quelques oxychlorures. Celui de plomb est très-peu soluble. Les chlo-

rates bien desséchés se distinguent des chlorures en les projetant sur un charbon incandescent; les premiers fusent, les seconds non.

Iodures et iodates.

L'essai se fait comme pour les chlorures. La flamme se colore fortement en beau vert.

On peut encore les chauffer dans un petit tube bouché avec du bisulfate de potasse fondu, il se dégage des vapeurs violettes. Solubilité à peu près comme les précédents.

Bromures et bromates.

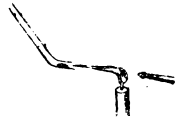
L'essai se fait comme pour les chlorures. La couleur de la flamme est intermédiaire entre celle que donnent les chlorures et les iodures.

Chauffés dans un petit tube bouché, avec du bisulfate de potasse fondu et un peu de peroxyde de manganèse, ils dégagent l'odeur et les vapeurs rouges du brome. Solubilité comme les chlorures et les chlorates.

Fluorures.

On les mêle avec du P préalablement fondu, et on place le mélange dans un petit tube coudé et ouvert aux deux bouts. On projette le dard, dans la partie inférieure du tube, sur ce mélange; il se dégage de l'acide hydro-

Fig. 175.



fluorique qui se condense sur les parois supérieures du tube, le corrode et le dépolit. Si l'on introduit une lan-

guette de papier de Fernambouc dans la partie supérieure du tube, il devient jaune.

Sulfures et sulfates.

Premier procédé. On les chauffe sur le charbon dans le Fo; il se dégage ordinairement une odeur piquante d'acide sulfureux. Plusieurs sulfates ne dégageant pas d'odeur par ce procédé, on a alors recours au suivant qui ne manque jamais.

Deuxième procédé. On mêle le M avec N sur le charbon, on chauffe dans Fd; on détache ensuite la masse scoriacée, ou le charbon si N y a pénétré; on la place sur une pièce d'argent, puis on l'humecte légèrement soit avec de l'eau, soit avec une gouttelette d'acide hydrochlorique; la pièce d'argent devient brune, et si l'on ajoute de l'acide, il se dégage une odeur d'œufs pourris.

Troisième procédé. On fond 4 à 6 parties de Na avec 1 partie de silice sur le charbon ou sur le fil de platine; puis on met sur la perle une petite quantité de la substance à essayer et mouillée afin de la faire adhérer, et on chauffe dans Fd. Par le refroidissement la perle prend une couleur jaune ou rouge brun. Ce procédé convient pour les sulfates qui ne colorent pas les flux, pour les sulfates de potasse, de soude, de baryte, de strontiane, de chaux, de zinc. La couleur rouge-brune est due à la formation du foie de soufre. Tous les sulfures naturels sont insolubles. La plupart d'entre eux ont l'aspect métallique. Le sulfure de zinc a quelquefois un faible aspect métallique; il est jaune brun plus ou moins foncé. Le sulfure de mercure est rouge. Les sulfates de potasse, de soude, d'ammoniaque, de zinc, de cuivre, de fer, de cobalt, d'alumine sont solubles. Les sous-sulfates de fer et d'alumine sont insolubles. Les sulfates de baryte, strontiane, chaux et plomb sont insolubles.

Les hyposulfates, les sulfites et les hyposulfites donnent au chalumeau les mêmes caractères que les précédents.

Les sulfites et les hyposulfites dégagent de l'acide sulfureux par l'addition de l'acide hydrochlorique.

Séléniures.

1° Au chalumeau, sur le charbon, ils dégagent une forte odeur de raifort ou de choux pourri;

2° Avec Na et silice ils donnent la même couleur que les sulfures ;

3° Chauffés dans un tube ouvert aux deux bouts, le métal s'oxyde pendant qu'une partie du sélénium se volatilise et vient se condenser sur les parois du tube sous la forme d'une poudre rouge qu'il ne faut pas confondre avec le sulfure d'arsenic; l'odeur peut servir à les distinguer.

Les séléniures sont insolubles et ils ont l'aspect métallique.

Tellurures.

1° Grillés sur le charbon, ils répandent une auréole blanche très-volatile. S'ils sont accompagnés d'autres métaux qui donnent aussi une auréole, on a alors recours au procédé suivant:

2° On les chauffe dans un tube coudé ouvert aux deux bouts (voy. *fluorures*); il se dépose sur les parois une poudre blanche, qui, étant légèrement chauffée, fond en gouttelettes transparentes avant de se volatiliser. Cette fusibilité de la poudre blanche sert à distinguer le tellure de l'antimoine;

3° L'auréole blanche déposée sur le charbon colore fortement la flamme du chalumeau en beau vert foncé. L'antimoine la colore en bleu verdâtre très-pâle.

Les tellurures sont insolubles et ont l'aspect métallique

Nitrates.

Bien desséchés, ils fusent sur les charbons.

Chauffés dans un petit tube bouché avec du bisulfate de potasse et un peu de tournure de cuivre, ils dégagent des vapeurs rouges nitreuses.

Arseniures, arsénites, arséniates.

1° Au chalumeau sur le charbon, avec ou sans N, ils répandent une très-forte odeur d'ail;

2° Grillés dans le petit tube ouvert, ils donnent un sublimé blanc, qui, examiné au microscope, est composé d'octaèdres réguliers.

3° Les arsénites et les arséniates, mêlés avec de l'acide borique et chauffés dans un petit tube bouché, donnent un sublimé blanc d'acide arsénieux;

4° Les arsénites et les arséniates mêlés avec de l'acide borique et du charbon donnent un sublimé métallique.

Les arseniures ont l'aspect métallique.

Arséniosulfures.

On reconnaît le soufre par le procédé 2° avec Na. Quelques-uns donnent un sublimé jaune ou rougeâtre dans le tube bouché.

Les deux sulfures d'arsenic sont l'un jaune, l'autre rouge. Tous les deux se volatilisent complétement quand on les chauffe sur le charbon.

Les arséniosulfures ont l'aspect métallique.

Borates.

Après les avoir pulvérisés, on les mêle intimement avec du bisulfate de potasse, ou mieux avec un mélange de bisulfate de potasse et de fluorure de calcium. On humecte légèrement le tout, de manière à en faire une bouillie épaisse que l'on étale sur le charbon. Celui-ci absorbe l'humidité, et l'on obtient une lamelle que l'on saisit avec la pince de platine afin de l'exposer à la pointe bleue du dard; la flamme se colore pendant un court instant en vert jaunâtre. Cette coloration est due à la formation du fluorure de bore. Pour bien apercevoir la couleur verte, il faut obtenir un dard fin, peu lumineux, et se placer dans un lieu peu éclairé.

Si le borate bien pulvérisé est attaquable par l'acide sulfurique chaud, il faut, après l'avoir traité par cet acide, dans une petite capsule, y verser un peu d'alcool et l'enflammer. L'alcool brûle avec une flamme d'un vert doré.

Carbonates.

On ne possède pas de moyen pour les reconnaître au chalumeau. On y verse une goutte d'acide hydrochlorique, et ils font effervescence.

Quelques carbonates naturels ne font pas effervescence avec l'acide hydrochlorique ordinaire. Il faut alors étendre l'acide de 5 à 6 fois son volume d'eau, et au besoin chauffer dans un petit tube bouché. Les carbonates de baryte, de strontiane, de magnésie, de plomb et même de fer sont dans ce cas. La dolomie fait lentement effervescence.

Phosphates.

On ne connaît qu'un seul procédé qui demande beaucoup d'habitude.

On fond le minéral avec de l'acide borique sur le charbon. Lorsque la perle est fondue, on y plonge rapidement un fil de fer doux et très-fin. On coupe les extrémités du fil qui dépassent la perle, et l'on donne un bon coup de feu et pendant assez longtemps dans Fd. L'acide phosphorique, déplacé par l'acide borique, se réduit, et le phosphore attaque le fer, avec lequel il forme une combinaison fusible et cassante. Après le refroidissement, on enveloppe la perle dans du papier et l'on frappe légèrement dessus afin de la briser. On en retire soit un globule métallique, soit un petit morceau de fil de fer aminci vers ses extrémités et plus ou moins renflé au milieu. En le frappant sur l'enclume il doit se briser. Si le minéral ne renferme pas de phosphore, ou si l'opération a été mal faite, le fer s'aplatit sans se briser.

Les phosphates sont insolubles. Ils n'ont pas l'aspect métallique, si ce n'est un phosphate de fer et de manganèse qui en possède un très-faible.

Silicates.

1° On les fond sur le fil de platine avec P. La silice se sépare ordinairement sous la forme d'un squelette blanc opaque qui nage dans la perle transparente, si toutefois on a mis assez de P.

Cependant tous les silicates ne présentent pas ce caractère.

Le verre fondu devient ordinairement opaque par le refroidissement, ce qui n'arrive pas lorsque le minéral est de la silice pure.

2° On réduit le silicate en poudre impalpable, et on le mêle bien avec 5 à 6 fois son poids de N. On met le mélange dans une capsule de platine très-mince, que l'on saisit avec les pinces de platine, et l'on donne un bon coup de feu, à l'aide du chalumeau, sous la capsule placée au-dessus d'une lampe à alcool. Après le refroidissement de la matière fondue, on verse de l'eau et un peu d'acide hydrochlorique dans la capsule et l'on fait bouillir. Si c'est un silicate, il laisse une matière blanche, insoluble, un peu gélatineuse. Quelques silicates hydratés sont attaqués par l'acide hydrochlorique bouillant, qui laisse de la silice en gelée.

Oxydes.

On ne les reconnaît que par élimination, puis à leurs propriétés physiques, lorsqu'on a déterminé le métal.

Quelques oxydes naturels ont l'aspect métallique. Les oxydes d'étain, de fer, de manganèse et de titane ont ordinairement l'aspect métallique.

Hydrates.

On reconnaît la présence de l'eau dans les combinaisons en chauffant celles-ci dans un petit tube bouché. Les gouttelettes d'eau se condensent dans la partie supérieure du tube.

Carbures, combustibles.

Quelques-uns brûlent avec flamme et en répandant de l'odeur et de la fumée (houille, tourbe, succin, etc.). D'autres brûlent très-difficilement au chalumeau et ne brûlent même pas; tels sont le diamant, le graphite et

quelques variétés d'anthracite. On reconnaît ceux-ci en les pulvérisant et en les projetant avec du salpêtre dans la petite capsule de platine chauffée au rouge ; il y a aussitôt une vive déflagration.

Procédés pour reconnaître les métaux.

Toutes les fois que l'on a un sulfure ou un arseniure, il faut le griller avant de chercher à en retirer le métal, parce que l'on obtiendrait souvent, sans cette précaution, des culots cassants, à aspect métallique et qui ne seraient que des sulfures, séléniures, ou arseniures.

Or.

Les sels d'or donnent sur le charbon un culot jaune, fusible, très-malléable, inoxydable ; pas d'auréole.

Platine.

Les sels de platine, chauffés sur le charbon ou sur la coupelle d'argile, laissent une poudre grise infusible, inoxydable, qui prend l'aspect métallique sous le pilon.

Argent.

Tous les sels donnent avec Na sur le charbon, un culot blanc inoxydable, fusible, dur et très-malléable.

Lorsque l'argent est avec d'autres métaux (plomb, cuivre, etc.), il faut, après avoir grillé le minéral s'il est nécessaire, le fondre avec 8 à 10 fois son poids de plomb pauvre et un peu de Na sur le charbon. On retire

le culot de plomb et on le place sur une coupelle que l'on fait de la manière suivante : on prend des os calcinés pulvérisés, on les humecte légèrement pour en faire une pâte très-consistante. On place celle-ci dans un assez grand creux fait dans le charbon, et on la tasse avec le pilon en lui donnant une surface concave. Après avoir desséché lentement cette coupelle, on y place le culot de plomb, que l'on chauffe fortement dans la flamme oxydante. Le plomb fond et s'oxyde. La litharge formée se volatilise en partie, et pénètre en partie dans la coupelle en y entraînant les métaux étrangers. A la fin de l'opération, il reste un petit culot d'argent, qui n'est souvent visible qu'à la loupe. Lorsque la coupelle est trop saturée d'oxyde de plomb, on arrête l'opération, on fait une autre coupelle et on y place le culot de plomb que l'on chauffe de nouveau. On peut prendre des fragments de coupelles dont se servent les essayeurs, on les creuse légèrement et on les place sur le charbon.

Mercure.

Ses sels sont volatils au chalumeau. On les mêle intimement avec N fondu et pulvérisé, et on chauffe le mélange dans un petit tube bouché ; le mercure métallique se volatilise et vient se condenser sur les parois du tube sous la forme d'une poudre grise qui a l'aspect métallique si le mercure est assez abondant. S'il y a peu de mercure, on mouille l'extrémité d'une flèche de papier que l'on promène sur les parois du tube ; la poudre grise se réunit souvent en globules métalliques ; dans le cas contraire, après avoir retiré la flèche, on frotte, avec son extrémité, une lame de cuivre rouge bien propre (décapée), la lame blanchit.

Plomb.

Tous ses sels avec N, sur le charbon, donnent un culot gris blanc très-fusible, très-mou et malléable : auréole jaune rougeâtre. Le culot chauffé dans la Fo disparaît peu à peu.

Bismuth.

Avec N sur le charbon, ses sels donnent un culot blanc très-fusible, mais cassant : auréole jaune orangé. Le culot chauffé dans Fo disparaît peu à peu.

Étain.

Avec N, sur le charbon ou mieux avec le cyanure de potassium, ses sels donnent un culot blanc, très-fusible et malléable. Ce culot isolé de la scorie qui l'entoure, et chauffé sur le charbon, dans Fo, se recouvre d'une croûte blanche non volatile. Pas d'auréole.

Antimoine.

Ses sels donnent quelquefois avec N sur le charbon un culot blanc, très-fusible et très-cassant. Ce culot répand des fumées longtemps après que l'on a cessé de le chauffer, et il s'entoure d'un buisson d'aiguilles blanches. Si l'on n'obtient pas de culot, il se dépose toujours sur le charbon une grande auréole blanche qui est très-volatile (V. Tellurures).

Zinc.

Ses sels chauffés avec N sur le charbon dans Fd, ne donnent pas de culot; il se dépose sur le charbon une auréole qui est jaune et phosphorescente à une assez douce chaleur, mais qui devient blanche par le refroidissement.

Cadmium.

Ses sels chauffés avec N sur le charbon, ne donnent pas de culot, mais une auréole brune. Les mines de zinc qui ne renferment que quelques centièmes de Cadmium, donnent une auréole brune.

Cuivre.

Avec N sur le charbon, ses sels donnent un culot métallique ou une grenaille très-fine qui pénètre dans les pores du charbon. Culot rouge, malléable, laissant dans le mortier, après avoir été frotté avec le pilon, des traces rouges métalliques. Avec B sur le fil de platine dans Fo perle verte; dans Fd perle rouge brun. Cette dernière réaction s'obtient facilement quand on chauffe le mélange dans une coupelle d'argile. On obtient d'abord un verre vert. Si ensuite on y ajoute une parcelle d'étain, et si l'on chauffe rapidement, en faisant promener le globule d'étain sur la coupelle sous l'influence d'un vent assez fort, la coupelle se colore en rouge brun.

Par ce procédé, on reconnaît très-facilement la pré-

sence du cuivre dans la plus petite parcelle d'argent monnayé.

Le sel de P se comporte comme le borax.

Urane.

Avec B dans Fo perle jaune, sur le fil de platine. Perle vert sale dans Fd. Avec P perle verte dans les deux flammes.

Chrome.

Avec N sur le fil de platine, donne une perle jaune opaque. Avec B et P une perle verte dans les deux flammes.

Cobalt.

Avec N sur le charbon, les sels donnent une poudre grise métallique qu'il faut aller chercher dans les pores du charbon. Après la trituration, le lavage et la décantation, il reste une poudre grise qui prend l'aspect métallique sous le pilon et qui est magnétique.

Avec B et P sur le fil de platine, perle d'un beau bleu dans les deux flammes.

Nickel.

Avec N sur le charbon, se comporte comme le cobalt :

B, sur le fil de platine, donne une perle qui est rouge à chaud, et incolore à froid dans Fo ; grise dans Fd.

P donne une perle rouge à chaud et incolore à froid dans les deux flammes.

Fer.

Ses sels chauffés seuls, ou avec N, sur le charbon dans la Fd, deviennent magnétiques.

B et P donnent dans Fo une perle qui est rouge à chaud, devient jaune en se refroidissant, puis incolore à froid. Dans Fd on obtient ordinairement une perle qui est d'un vert bouteille pâle.

Manganèse.

Avec N sur le fil de platine, donne une perle opaque d'un bleu verdâtre (Turquoise).

P et B donnent dans la Fo une perle améthiste; s'il y a trop de manganèse la perle est noire ; incolore dans Fd.

Molybdène, tungstène, titane, cérium.

Voyez les tableaux.

Alumine.

Ses sels humectés avec du nitrate de cobalt, et fortement chauffés, prennent une belle couleur bleue. Plusieurs corps donnent aussi une couleur bleue avec le nitrate de cobalt. Mais cette coloration sert principalement à distinguer l'alumine de la magnésie.

Magnésie.

Avec le nitrate de cobalt, ses sels donnent une couleur rougeâtre très-pâle.

Ammoniaque.

La plupart de ses sels sont complétement volatils au chalumeau. Le borate et le phosphate laissent de l'acide borique et phosphorique. Chauffés dans un tube bouché avec N, dégagent une forte odeur d'ammoniaque. Une bandelette de papier de tournesol rouge plongée dans le tube devient bleue.

Potasse.

Tous ses sels sont solubles; un grain de Na dissous, n'y occasionne pas de précipité.

Le nitrate, le chlorure, le carbonate chauffé sur le fil de platine, colorent la flamme en violet très-pâle qui se remarque principalement quand on l'oppose à la coloration que donnent les sels analogues de soude chauffés à l'autre extrémité du fil de platine.

Soude.

Sels solubles; avec N pas de précipité.

Le nitrate, le chlorure, le carbonate et quelques autres sels chauffés sur le fil de platine colorent le dard en rouge jaunâtre. Le dard paraît prendre plus de volume. Une

petite quantité de soude dans un sel de potasse détruit la couleur que ce dernier communique à la flamme.

Baryte, strontiane et chaux.

Leurs sels se reconnaissent en partie par élimination.

Baryte.

Un petit fragment de ses sels, saisi dans la pince de platine, même le sulfate, colore la pointe bleue du dard en vert très-pâle. Il faut se placer dans un lieu peu éclairé.

Strontiane.

Ses sels, même le sulfate, colorent la flamme en rouge pourpre; le nitrate et le chlorure assez fortement, le sulfate faiblement.

Chaux.

Ses sels, surtout le carbonate, répandent un éclat éblouissant lorsqu'on les chauffe fortement à l'extrémité de la pointe bleue du dard.

Couleur du Borax *sur le fil de platine ou le charbon.*

NOMS DES CORPS.	FLAMME OXYDANTE.	FLAMME DÉSOXYDANTE.
Incolore dans les deux flammes.		
Potasse.	Glucine.	Thorine.
Soude.	Ittria.	Silice.
Lithrine.	Zircone.	Étain.
Baryte.	Tantale.	
Strontiane.	Zinc.	
Chaux.	Cadmium.	
Magnésie.	Alumine.	
Oxydes :		
de molybdène.	Incolore.	Brun ou brun rouge.
de tungstène.	*Id.*	Jaune à chaud, brun à froid.
de tellure.	*Id.*	Gris opaque.
de bismuth.	*Id.*	Gris opaque.
de titane.	*Id.*	Violet ou bleu noir s'il y a trop d'oxyde.
d'antimoine.	Jaune à chaud, incolore à froid.	Gris opaque.
de plomb.	Jaune, devient incolore à froid.	Donne du plomb.

NOMS DES CORPS.	FLAMME OXYDANTE.	FLAMME DÉSOXYDANTE.
Chrome.	Vert.	Beau vert.
Cuivre.	Vert.	Rouge brun.
Urane.	Jaune.	Vert sale.
Cérium.	Rouge à chaud, puis jaune et incolore à froid.	Incolore.
Nickel.	Rouge à chaud, incolore à froid.	Gris opaque.
Fer.	Rouge à chaud, puis jaune et incolore à froid.	Vert bouteille.
Manganèse.	Violet, améthyste.	Incolore.
Cobalt.	Bleu.	Bleu.

Couleur du SEL DE PHOSPHORE *sur le fil de platine ou de charbon.*

NOMS DES CORPS.	FLAMME OXYDANTE.	FLAMME DÉSOXYDANTE.
Molybdène.	Incolore.	Vert.
Tungstène.	*Id.*	Bleu (rouge s'il renferme du fer).
Tellure.	*Id.*	Gris.
Titane.	*Id.*	Violet (rouge s'il renferme du fer).
Bismuth.	Jaune, incolore à froid.	Gris.
Chrome.	Vert.	Vert.
Cuivre.	Vert.	Brun ou brun rouge.
Antimoine.	Incolore.	Incolore (rouge s'il renferme du fer).
Urane.	Vert.	Vert.
Plomb.	Incolore.	Incolore.
Cérium.	Rouge à chaud, presque vert à froid.	Incolore.
Nickel.	*Id.*	Rouge à chaud, incolore à froid.
Fer.	*Id.*	Vert.
Manganèse.	Améthyste.	Incolore.
Cobalt.	Bleu.	Bleu.
Argent.	Jaune apalin.	Gris ou incolore.

Division dichotomique pour reconnaître les minéraux.

Avant de prendre cette division, il faut d'abord faire les principaux essais sur le minéral, le chauffer seul, puis avec le carbonate de soude, le borax et le sel de phosphore.

Il arrive souvent, à l'aide de la division dichotomique, qu'il faut faire des essais plus ou moins délicats, pour arriver au nom d'une substance que l'on pourrait reconnaître d'un seul coup de chalumeau. On peut toujours supposer que le corps que l'on essaye n'est ni un borate, ni un phosphate, ni un séléniure, ni un fluorure et passer par-dessus les numéros qui renvoient à ces sels. Si alors on n'arrive pas au nom de la substance, on revient sur ses pas pour chercher si c'est un des sels précédents.

C, charbon; Fo, flamme oxydante; Fd, flamme désoxydante; N, carbonate de soude; P, phosphate de soude ou d'ammoniaque; B, borax; Bik, bisulfate de potasse.

1	Sur C (Fd) avec ou sans N dégage une odeur d'ail	2
	Non	4
2	Avec N (Fd) sur C, donne une scorie qui, humectée et mise sur une pièce d'argent, la tache en brun ..... *Arséniosulfures*	131
	Non	3
3	Aspect métallique ..... *Arseniures*	131
	Non ..... *Arsénites et arséniates*	131

4 { Sur C (Fo) dégage une odeur sulfureuse; ou avec silice et N sur le fil de platine (Fd) donne une perle rouge brun; ou avec N sur C (Fd) donne sur la pièce d'argent la réaction des..... ..... *Combinaisons sulfurées*. 125
Non..... 5

5 { Sur C dégage l'odeur du raifort pourri..... ..... *Combinaisons séléniées*. 136
Non..... 6

6 { Après avoir été bien desséché, fuse sur les charbons ardents..... 7
Non..... 11

7 { Chauffé avec de l'oxyde de cuivre préalablement fondu avec P, colore fortement la flamme en beau bleu pourpre ou vert..... 8
Non..... *Nitrate*. 102

8 { La flamme est bleu pourpre..... 9
La flamme est verte..... 10

9 { Chauffé avec Bik dans un petit tube, dégage des vapeurs rouges de brome... *Bromates*. 102
Non..... *Chlorates*. 102

10 { Chauffé avec Bik dans un tube, dégage des vapeurs rouges de brome..... *Bromates*. 102
Vapeurs violettes..... *Iodates*. 102

11 { Chauffé sur C avec de l'oxyde de cuivre préalablement fondu avec P, colore fortement la flamme en beau bleu ou vert..... 12
Non..... 17

12 { Chauffé dans un tube avec Bik et un peu de peroxyde de manganèse, dégage des vapeurs violettes..... *Iodures et ates*. 102
Des vapeurs rouges de brome. *Bromures et ates*. 102
Non..... 13

13 { Chauffé avec P dans un tube ouvert et coudé, donne une vapeur qui dépolit le verre..... ..... *Fluorures*. 102
Non..... 14

14 { Avec P et l'oxyde de cuivre, colore la flamme en beau bleu pourpre..... 15
En beau vert..... 16

15 { Chauffé en assez grande quantité, avec un peu de Na sur C, donne une scorie qui, mêlée avec Bik et un peu de peroxyde de manganèse, et chauffée dans un tube dégage des vapeurs rouges..... *Bromures*. 102
Non..... *Chlorures et ates* 102

16 { Chauffé un peu de N sur C donne une scorie qui, mêlée avec Bik et du peroxyde de manganèse, et chauffé dans un tube, dégage des vapeurs violettes..... *Iodures*. 102
Vapeurs rouges..... *Bromures*. 102

17 { Avec acide chlorhydrique fait effervescence.. ..... *Carbonates*. 102
Non..... 18

18 { Après avoir été pulvérisé, chauffé dans un tube avec acide hydrochlorique faible, fait effervescence..... *Carbonates*. 102
Non..... 19

19 { Pulvérisé et chauffé avec acide hydrochlorique concentré, donne un résidu gélatineux.... 30
Non..... 20

20 { Fondu avec N sur C, ne donne ni culot métallique ni auréole..... 21
Donne un culot ou une auréole..... 22

21 { Trituré avec Bik, du fluorum de calcium et une goutte d'eau, forme une pâte qui, séchée et chauffée entre les pinces de platine, colore pendant un instant la flamme en vert doré pâle..... *Borates*. 102
Non..... 23

22 { La scorie sodique chauffée dans la cuiller de platine (ou dans une petite capsule) avec une goutte d'acide sulfurique, puis arrosée d'alcool, donne une flamme colorée en vert doré..... *Borates*. 102
Non..... 23

23 { Chauffé avec Bik dans un tube ouvert et coudé, donne une vapeur qui dépolit le verre ..... *Fluorures*. 102
Non..... 24

24 { Chauffé avec N sur le charbon, donne un culot métallique fondu..... 25
Non..... 27

25 { Chauffé seul sur le charbon, donne un globule qui se recouvre de facettes en se refroidissant, et répand en même temps un éclair; avec N culot mou..... *Phosphate de plomb*.
Non..... 26

26 { La scorie sodique fondue avec l'acide borique et le fil de fer sur C, donne du fer cassant en partie fondu (Fd)..... *Phosphates*. 102
Non..... 28

27 { Fondu avec de l'acide borique et du fil de fer (Fd) sur C, donne du fer cassant en partie fondu..... *Phosphates*. 102
Non..... 28

28 { Avec N sur le charbon donne un culot métallique fondu ou une grande auréole... 31
Non..... 29

29 { Pulvérisé et fondu avec cinq à six fois son poids de N dans la cuiller de platine, donne une matière qui, chauffée dans un tube ou une cápsule avec un peu d'eau, puis traitée par l'acide hydrochlorique, donne un précipité gélatineux..... 30
Non..... 31

30 { Le précipité gélatineux encore humide, placé sur une lame de fer ou de zinc, devient bleu ..... *Tungstates*. 137
Non..... *Silicates*. 140

31 { Aspect métallique..... 32
Non..... 57

32 { Sur le charbon, donne un culot fusible, malléable et inoxydable..... 33
Non..... 36

33 { Culot jaune..... 34
Culot blanc..... 35

34 { Avec B sur la coupelle d'argile (Fo), donne un verre vert bleuâtre..... *Or cuprifère*.
Non..... *Or*.

35 { Avec B sur la coupelle d'argile (Fo), donne un verre vert bleuâtre..... *Argent cuprifère*.
Non..... *Argent*.

36 { Chauffé avec B sur la coupelle d'argile, donne un verre bleu dans les deux flammes. *Cobalt*.
Non..... 37

37 { Donne un verre vert dans Fo et qui devient rouge brun par l'addition d'un peu d'étain dans Fd..... 38
Non..... 42

38 { Culot rouge malléable..... *Cuivre*.
Non..... 39

39 { Sur C donne une auréole jaune à chaud, blanche à froid..... 41
Non. Alliage jaunâtre, bronze, cassant.....
..... *Cuivre et étain*.

41 { Alliage jaune ou rougeâtre, malléable.....
..... *Cuivre et zinc*.
Alliage blanc malléable.. *Cuivre, zinc, nickel*.

42 Culot très-fusible..... 43

43 { Sur C donne une auréole..... 44
Pas d'auréole, culot très-malléable, se recouvrant facilement d'une croûte blanche (Fo)
..... *Étain*.

44 { Grande auréole blanche très-volatile..... 45
Non..... 46

45 { Donne sur le charbon un culot cassant, qui fume après que l'on a cessé de souffler, et qui s'entoure d'un réseau d'aiguilles blanches.....
..... *Antimoine*.
Non..... *Tellure*.

46 { Aspect fortement métallique, ou métal en poudre et prenant du poli par le frottement.... 47
Non..... 50

47 { Infusible et oxydable..... *Platine*.
Oxydable..... 48

48 { Avec B donne une perle améthyste Fo..... ..... *Manganèse*.
Non..... 49

49 { Après avoir été oxydé donne avec B, sur le fil de platine (Fd), une perle jaune à chaud, et qui par le refroidissement, devient verdâtre. *Fer*.
Incolore..... *Nickel*.

50 { Avec N sur C (Fd), culot d'étain malléable... ..... *Oxyde d'étain*.
Non..... 51

51 { Avec B dans les deux flammes sur le fil de platine, perle verte (Oxyde).... *Fer chromé*.
Non..... 52

52 { Avec Na sur le fil de platine (Fo), une perle opaque bleu verdâtre..... 53
Non..... 54

53 { Avec B ou P sur le fil de platine (Fo) donne une perle améthyste... *Peroxyde de manganèse*.
Non. Poussière brune (Wolfram)..... ..... *Tungst. de fer et de manganèse*.

54 { Avec P sur le fil de platine (Fd), donne une perle qui devient de plus en plus rouge par le refroidissement..... *Fer titané*.
Non, donne les réactions du fer..... 55

55 { Calciné dans un tube dégage de l'eau, poussière jaune..... *Fer hydraté*.
Pas d'eau..... 56

56 { Magnétique, poussière noire (aimant)..... ..... *Fer oxydulé*.
Non, poussière rouge (Oligiste) *Peroxyde de fer*.

57 { Avec N sur le charbon dans (Fd), donne un culot métallique fusible..... 58
Non..... 66

58 { Culot jaune, inoxydable et malléable..... 59
Culot oxydable..... 60

59 { Culot jaune..... *Oxyde d'or.*
Culot blanc..... *Oxyde d'argent.*

60 { Culot avec auréole..... 61
Culot malléable sans auréole..... 75

61 { Auréole blanche très-volatile.....
..... *Oxydes d'antimoine.*
Non..... 62

62 { Auréole jaunâtre culot mou..... 63
Culot cassant..... 65

63 { Une très-petite quantité chauffée avec B ou P dans Fo, donne une perle verte.....
.....*Chromate de plomb.*
Non..... 64

64 { Matière jaune ou légèrement rougeâtre.....
..... *Oxyde de plomb.*
« rouge orangé.... *Deutoxyde* id.
« brune..... *Peroxyde* id.

65 { Avec B ou P (Fo), donne une perle verte.....
..... *Chromate de bismuth.*
Non..... *Oxyde de bismuth.*

66 { Sur C (Fd) répand une auréole, ou bien se volatilise complétement..... 67
Non..... 70

67 { Grande auréole blanche très-volatile.....
.... *Oxyde d'antimoine.*
Non..... 68

68 { Auréole brune..... *Oxyde de cadmium.*
Non..... 69

69 { Matière rouge ou jaune, chauffée dans un tube, donne du mercure métallique.....
.....*Oxyde de mercure.*
Matière blanche, devenant jaune quand on la chauffe et incolore par le refroidissement...
..... *Oxyde de zinc.*

70 { Avec B Fo et Fd perle bleue.....
.....*Oxyde de cobalt.*
Non 71

71 { Perle verte dans les deux flammes..... 72
Non..... 77

72 { Soluble..... 73
Insoluble..... 74

73 { Rouge orangé..... *Bichromate de potasse.*
Jaune..... *Chromate de potasse ou de soude.*

74 { Aspect faiblement métallique, ou gris noir...
..... *Fer chromé.*
Poudre verte..... *Oxyde de chrome.*

75 { Culot blanc.....*Oxyde d'étain.*
Culot rouge 76

76 { Poussière rouge ou brune.....
..... *Protoxyde de cuivre.*
Poussière noire..... *Deutoxyde de* id.

77 { Une perle verte dans Fo et rouge brun dans Fd. 76
Non 78

78 { Une perle améthyste dans Fo..... 79
Non..... 80

79 { Dégage de l'eau dans un tube.....
..... *Hydrates de manganèse.*
Non..... *Oxyde de* id.

80 { Chauffé seul dans Fd sur le charbon devient magnétique 55
Non 81

81 { Avec P sur le fil de platine (Fd) donne une perle jaune à chaud, et légèrement jaune ou verdâtre à froid. Dans Fd, une perle verte.... ..... *Oxyde d'urane.*
Non..... 82

82 { Soluble, saveur alcaline, bleuissant le papier rouge de tournesol..... 83
Non 91

83 { Très-soluble..... 84
Peu soluble 88

84 { Chauffé sur le fil de platine, très-fusible et se volatilise assez facilement..... 85
Non 87

85 { Chauffé sur une feuille de platine, la tache fortement en jaune sombre..... *Lithine.*
Non..... 86

86 { Chauffé sur le fil de platine colore la flamme en violet très-pâle..... *Hydrate de potasse.*
En jaune rougeâtre, la flamme paraît s'élargir après avoir touché la matière..... ..... *Hydrate de soude.*

87 { Touché avec une goutte d'acide chlorhydrique puis chauffé sur le fil de platine, colore la flamme en vert pâle..... *Baryte.*
En rouge purpurin..... *Strontiane.*

88 { Touché avec une goutte d'acide hydrochlorique puis chauffé sur le fil de platine, colore la flamme en rouge purpurin..... *Strontiane.*
Non..... 89

89 { Chauffé avec du nitrate de cobalt se colore en rouge de chair..... *Magnésie*.
Non..... 90

90 { Chauffé seul répand un éclat éblouissant..... ..... *Chaux*.
Non, et colore légèrement la flamme en vert pâle..... *Baryte*.

91 { Chauffé avec du nitrate de cobalt se colore en beau bleu..... *Alumine*.
Non..... 92

92 { Se colore en rose pâle..... *Magnésie*.
Non 93

93 { Se colore en vert..... *Oxyde de zinc*.
Non 94

94 { Avec P dans Fo donne une perle incolore, et dans Fd une perle d'un beau bleu..... 95
Non..... 97

95 { Chauffé dans un tube dégage une odeur ammoniacale, et devient bleu ou verdâtre..... ..... *Tungstate d'ammoniaque*.
Non..... 96

96 { Chauffé sur le charbon ne fond pas..... ..... *Acide tungstique*.
Fusible.... *Tungstates de potasse ou de soude*.

97 { Avec P (Fo) perle incolore à froid. Fd, perle qui devient d'abord bleuâtre ou noirâtre, puis verte lorsqu'elle est refroidie..... ..... *Acide molybdique*.
Non..... 98

98 { Avec P, Fd donne un verre qui paraît jaunâtre à chaud, puis rouge, et qui devient bleu violet par le refroidissement... *Acide titanique*.
Non..... 99

99 { Avec P, dans Fd donne une perle jaune rougeâtre, dont l'intensité croît avec le refroidissement..... 100
Non..... 101

100 { La perle chauffée (Fd) avec un peu d'étain, devient bleu violacé par le refroidissement (Ruthile)..... *Acide titanique ferrugineux.*

101 { Avec N sur C dans Fd donne une poudre métallique qui pénètre dans les pores du charbon. Par la trituration, et le lavage on obtient une poudre métallique et magnétique..... ..... *Oxyde de nickel.*
Non, avec P, Fo une perle rouge à chaud, incolore à froid..... *Oxyde de cérium.*

Nitrates, chlorates, bromates, iodates, carbonates, phosphates, borates, chlorures, bromures, iodures, oxydes, hydrates.

102 { Avec N sur C Fd, donne un culot métallique fusible..... 103
Non..... 109

103 { Le culot est malléable et inoxydable..... 104
Le culot est oxydable..... 105

104 { Le culot est jaune.....*Sels d'or.*
« « blanc.....*Sels d'argent.*

105 { Culot rouge malléable.....*Sels de cuivre.*
Non..... 106

106 { Culot blanc malléable sans auréole..... ..... *Sels d'étain.*
Non..... 107

107 { Grande auréole blanche très-volatile..... ..... *Sels d'antimoine.*
Auréole jaunâtre orangée..... 108

108 { Culot mou malléable.....*Sels de plomb.*
Culot cassant.....*Sels de bismuth.*

109 { Avec N sur C dans Fd, donne une auréole... 110
Non..... 112

110 { Grande auréole blanche très-volatile..... ..... *Sels d'antimoine.*
Non..... 111

111 { Auréole brun jaune.....*Sels de cadmium.*
Auréole jaune à chaud et incolore à froid.... ..... *Sels de zinc.*

112 { Sans Na sur C donne une poudre grise, infusible, qui prend l'éclat métallique sous le pilon..... *Sels de platine.*
Non..... 113

113 { Chauffé avec N dans un tube dégage du mercure.....*Sels de mercure.*
Non..... 114

114 { Avec N dans un tube dégage une odeur ammoniacale.....*Sels d'ammoniaque.*
Non..... 115

115 { Avec B ou P dans les deux flammes donne une perle bleue.....*Sels de cobalt.*
Non..... 116

116 { Une perle verte dans les deux flammes..... .....*Sels de chrome.*
Non..... 117

117 { Une perle verte dans Fo et brun rouge dans Fd. ..... *Sels de cuivre*.
Non..... 118

118 { Avec N sur C donne une poudre métallique qui après le lavage, prend de l'éclat sous le pilon et est magnétique..... 119
Non, magnétique..... 120

119 { Avec B dans Fd donne une perle vert bouteille. ..... *Sels de fer*.
Une perle grisâtre..... *Sel de nickel*.

120 { Avec B dans Fo une perle améthyste..... ..... *Sels de manganèse*.
Non..... 121

121 { Matière infusible et donnant avec le nitrate de cobalt, sans fondre, un beau bleu..... ..... *Sels d'alumine*.
Donnant un rose pâle..... *Sels de magnésie*.
Non..... 122

122 { Dissolution qui donne un précipité par l'addition d'un grain de N..... 123
Non..... 124

123 { Chauffé sur le fil ou la pince de platine, colore la flamme en vert pâle..... *Sels de baryte*.
En rouge purpurin..... *Sels de strontiane*.
Ne la colore pas en rouge jaunâtre, mais répand beaucoup d'éclat..... *Sels de chaux*.

124 { Sur le fil de platine colore la flamme en violet pâle..... *Sels de potasse*.
En rouge jaunâtre..... *Sels de soude*.

Combinaisons sulfurées.

125 { Aspect métallique, sulfures..... 126
Non..... 127

126 { Après avoir grillé le sulfure, on cherchera le métal au n° 102; il n'est pas toujours nécessaire de griller le sulfure pour reconnaître le métal. Ce grillage n'est quelquefois nécessaire que lorsque l'on veut traiter la matière par Na, afin d'obtenir un culot métallique pur.
Le sulfure d'antimoine fond avec une extrême facilité en s'étalant sur le charbon.....

127 { Sulfates, hyposulfates, sulfites, hyposulfites et sulfures naturels de zinc et de mercure, et tous les sulfures artificiels obtenus par voie humide.
Ces sulfures se distingueront des combinaisons oxydées par leur couleur. Les combinaisons sulfurées zinciques sont incolores, excepté le sulfure zincique naturel qui est brun, jaunâtre, ordinairement clivable. Le sulfure précipité se distinguera par son insolubilité, ou par une goutte d'acide chlorhydrique, qui en dégagera l'odeur des œufs pourris..... 128

128 { Chauffé avec acide chlorhydrique dégage une odeur :
D'œufs pourris ..... *Sulfures*. 130
D'acide sulfureux..... 129
Non.....*Sulfates et hyposulfates*. 130

[illegible]

[illegible] .... Dose de manganèse.

[illegible] .... [illegible]

[illegible] qui donne un précipité par l'addition d'un grain de S........ [illegible]

[illegible] .... [illegible]

[illegible] Chauffé sur le fil ou la pince de platine, colore la flamme en vert pâle...... Sels de baryte.
[illegible] En rouge purpurin. ......Sels de strontiane.
Ne la colore pas en rouge jaunâtre, mais répand beaucoup d'éclat..... Sels de chaux.

[illegible] Sur le fil de platine colore la flamme en violet pâle...................... Sels de potasse.
En rouge jaunâtre........ Sels de soude.

Combinaisons sulfurées.

125 { Aspect métallique, sulfures..... 126
Non..... 127

126 { Après avoir grillé le sulfure, on cherchera le métal au n° 102; il n'est pas toujours nécessaire de griller le sulfure pour reconnaître le métal. Ce grillage n'est quelquefois nécessaire que lorsque l'on veut traiter la matière par Na, afin d'obtenir un culot métallique pur.
Le sulfure d'antimoine fond avec une extrême facilité en s'étalant sur le charbon.....

127 { Sulfates, hyposulfates, sulfites, hyposulfites et sulfures naturels de zinc et de mercure, et tous les sulfures artificiels obtenus par voie humide.
Ces sulfures se distingueront des combinaisons oxydées par leur couleur. Les combinaisons sulfurées zinciques sont incolores, excepté le sulfure zincique naturel qui est brun, jaunâtre, ordinairement clivable. Le sulfure précipité se distinguera par son insolubilité, ou par une goutte d'acide chlorhydrique, qui en dégagera l'odeur des œufs pourris..... 128

128 { Chauffé avec acide chlorhydrique dégage une odeur :
D'œufs pourris ..... *Sulfures*. 130
D'acide sulfureux..... ..... [illegible]
Non.....*Sulfates et hyposulfates*

129 { L'acide chlorhydrique donne un dépôt blanchâtre de soufre..... *Hyposulfite*. 130
Non.....*Sulfites*. 130

130 { Chercher le métal au n° 102
On ne distinguera pas les sels de potasse des sels de soude, et difficilement la chaux de la strontiane et de la baryte.

Combinaisons arsénicales.

131 { Aspect métallique..... 132
Non..... 133

132 { Se volatilise complétement et rapidement sur C. 133
Non..... 134

133 { Auréole blanche très-volatile.....
..... *Arseniure d'antimoine*.
Non..... *Arsenic*.

134 { Les arseniures et les arséniosulfures doivent être complétement grillés avant d'être soumis à des essais qui permettent d'en découvrir le métal ; après le grillage on ira au n° 102.

135 { Sur C complétement volatil, et donnant les réactions du soufre 134
Non ou sans soufre..... 135

136 { Matière jaune...*Orpiment* (*sulfure d'arsenic*).
et « rouge.....*Realgar*.....(id.)

137 { Matière très-facilement volatile..... ..... *Acide arsénieux*.
Non arsénite et arséniate. On cherchera le métal au n° 102, mais il faudra préalablement les chauffer alternativement dans la flamme oxydante et désoxydante pour chasser la plus grande partie de l'arsenic. On ne distinguera pas facilement les sels de potasse de ceux de soude, et les sels de baryte de ceux de chaux et de strontiane.

Combinaisons séléniées.

138 { Aspect métallique..... *Séléniures*.
Non; sélénites et ates, mêmes remarques que pour les combinaisons sulfurées du n° 125; on cherchera le métal au n°..... 102

Tungstates.

139 { Avec N sur le fil de platine Fo, donne une couleur bleu verdâtre..... *Wolfram*.
Non..... 138

140 { Chauffé dans un tube avec N, dégage l'odeur de l'ammoniaque..... *T. d'ammoniaque*.
Non..... 141

141 { Soluble..... *Tungstate de potasse ou de soude*.
Insoluble..... *T. de chaux, baryte,* etc.

Silicates.

142 Les silicates ne peuvent pas se distinguer les uns des autres à l'aide du chalumeau seulement. Cependant on pourra toujours y reconnaître la présence du fer, du cobalt, du chrome, du zinc, du plomb, etc., par les procédés indiqués au n° 102. Quant aux silicates qui renferment les alcalis et les terres alcalines, ce n'est qu'à l'aide de la dureté, de la forme, du clivage, de la couleur, etc., que l'on peut les distinguer les uns des autres. Néanmoins le chalumeau est d'un grand secours pour ces combinaisons. Ainsi la silice se distingue du feldspath par son infusibilité. Les silicates magnésiens prennent, par le nitrate de cobalt une couleur rouge pâle, tandis que les silicates alumineux deviennent bleus; plusieurs zéolithes fondent en bouillonnant, etc.

FIN.

TABLE DES MATIÈRES.

AVANT-PROPOS..... 1
Du clivage..... 11
Des formes types..... 13
Système I. — Cubique..... 16
Système II. — Prisme droit à base carrée..... 16
Système III. — Prisme droit à base rectangulaire..... 17
Système IV. — Prisme oblique à base rectangulaire..... 17
Système V. — Prisme oblique à base de parallélogramme obliquangle..... 18
Système VI. — Rhomboédrique..... 19
Lois de symétrie..... 20
Modifications du système cubique..... 26
Modifications du prisme droit à base carrée..... 31
Modifications du prisme droit à base rectangulaire..... 33
Modifications du prisme oblique à base rectangulaire..... 36
Modifications du prisme oblique à base de parallélogramme obliquangle..... 37
Modifications du rhomboèdre..... 38
Formes hémiédriques..... 40
Hémiédrie du système cubique. Tétraèdre régulier..... 43
Hémiédrie du système prismatique droit à base carrée..... 44
Hémiédrie du système rhomboédrique..... 45
Groupement des cristaux..... 46
Hémitropie..... 46
Détermination des dimensions relatives des molécules primitives..... 47
Du rapport qui existe entre la forme cristalline des corps et leur composition chimique..... 52
Isomorphisme et dimorphisme..... 54
De la forme des molécules..... 55
De l'élasticité dans les cristaux..... 56
Action de la chaleur sur les cristaux..... 57
Action des cristaux sur la lumière..... 58

DU CHALUMEAU..... 59

Manière de s'en servir..... 60
Nature du dard et de ses effets..... 61
Instruments nécessaires pour faire les essais..... 62
Réactifs..... 63
Manière d'opérer..... 64
Examen du minéral au chalumeau sur le charbon..... 64
Examen par le carbonate de soude..... 65
Examen par le borax ou par le sel de phosphore..... 65

Procédés pour reconnaître les métalloïdes..... 66
Chlorures et chlorates..... 66
Iodures et iodates..... 67
Bromures et bromates..... 67
Fluorures..... 67
Sulfures et sulfates..... 68
Séléniures..... 69
Tellurures..... 69
Nitrates..... 70
Arseniures, arsénites, arséniates..... 70
Arséniosulfures..... 70
Borates..... 71
Carbonates..... 71
Phosphates..... 72
Silicates..... 72
Oxydes. — Hydrates..... 73
Carbures, combustibles..... 73
Procédés pour reconnaître les métaux..... 74
Or..... 74
Platine..... 74
Argent..... 74
Mercure..... 75
Plomb..... 76
Bismuth..... 76
Étain..... 76
Antimoine..... 76
Zinc..... 77
Cadmium..... 77
Cuivre..... 77
Urane..... 78
Chrome..... 78
Cobalt..... 78
Nickel..... 78
Fer..... 79
Manganèse..... 79
Molybdène, tungstène, titane, cérium..... 79
Alumine..... 79
Magnésie..... 80
Ammoniaque..... 80
Potasse..... 80
Soude..... 80
Baryte, strontiane et chaux..... 81
Couleur du borax sur le fil de platine ou le charbon..... 82
Division dichotomique pour reconnaître les minéraux..... 85

FIN DE LA TABLE.

UNIVERSITY OF MICHIGAN

UNIVERSITY OF MICHIGAN
3 9015 01142 6908

THE UNIVERSITY OF MICHIGAN

SCIENCE LIBRARY

QD
81
.G37

Gerhardt et Chanel
Précis D'Analyse
Chimique Qualitative